UNTERSUCHUNGEN
ÜBER DAS
PERIAMINONAPHTOL

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

THEODOR KÜHNEL
AUS MITTELODERWITZ (SACHSEN)

DRESDEN
GEBR. ADOLPH & CO.
1909.

UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DAS

PERIAMINONAPHTOL

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

THEODOR KÜHNEL

AUS MITTELODERWITZ (SACHSEN)

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

DRESDEN
GEBR. ADOLPH & CO.
1909.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *F. Fichter* und Prof. Dr. *R. Nietzki.*

Basel, den 9. Juni 1909.

Prof. Dr. A. Hagenbach,

Dekan.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

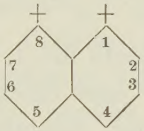
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0084

Untersuchungen über das Periaminonaphtol.

I.

Unter den Biderivaten des Naphtalins beanspruchen diejenigen ein besonderes Interesse, bei welchen die Substituenten die 1. 8 oder Peristellung



zu einander einnehmen.

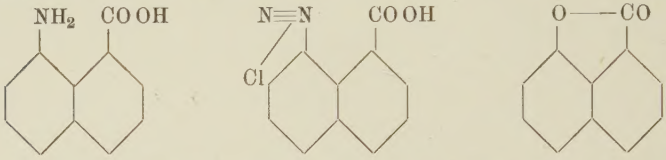
War man anfangs geneigt, diese Körper als Metaderivate aufzufassen, so stellte es sich doch bei näherer Untersuchung heraus, dass der die beiden Substitutionsstellen trennende Kohlenstoff sozusagen keinen räumlichen Einfluss besitzt, so dass in den allermeisten Fällen die entstehenden Periderivate wahren Orthoderivaten gleichen. Das trennende Kohlenstoffatom spielt aber eine grosse Rolle, wenn es sich um die Bildung von heterocyklischen Ringen handelt, wie sie ja besonders die Orthodiamine und Orthoaminonaphtole schliessen. Hier, in Peristellung, erschwert dieses Kohlenstoffatom den Ringschluss oder verhindert ihn ganz, sobald es sich um die Bildung eines mehr wie sechsgliedrigen Ringes handelt.

Einige ältere Ringschlüsse in 1. 8 oder Peristellung mögen hier Erwähnung finden.

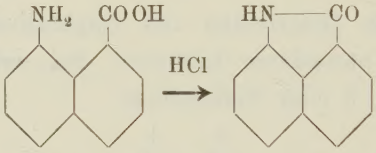
Eckstrand[1]) erhielt das Perinaphtolakton durch Dia-

[1]) B. 19, 1131.

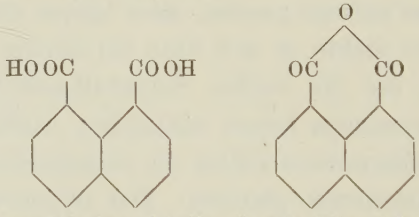
zotieren der 1. 8-Amidonaphtalincarbonsäure und nachheriges Verkochen mit Schwefelsäure



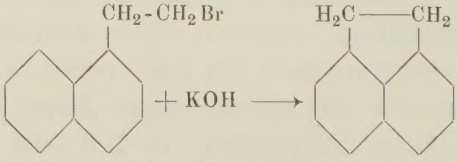
Derselbe Forscher beobachtete ferner, dass die peri-Amido-α-naphtoësäure leicht in das innere Anhydrid, ein Laktam, übergeht, wenn man die salzsaure Lösung einige Zeit stehen lässt.



G. F. Jaubert[1]) führte die 1. 8-Naphtalindicarbonsäure durch Erhitzen auf 180° oder durch Auskrystallisierenlassen aus heisser konzentrierter Salpetersäure in ihr Anhydrid über, das Naphtalsäureanhydrid.



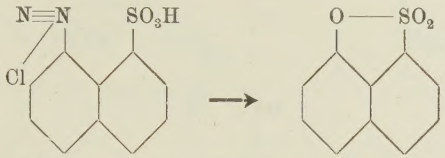
Aus α-Bromäthylnaphtalin durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhielten Berthelot[2]) und Bardy das Acenaphten.



Hugo Erdmann[3]) erhielt durch Diazotieren der 1. 8-

[1]) Gazz. chim. 25, 1, 245—254 und B 32, 3283.
[2]) Annalen der Chemie 165, 135.
[3]) Annalen der Chemie 247, 345.

Naphtylaminsulfosäure und nachheriges Verkochen mit Wasser oder verdünnten Säuren das Naphtsulton, ein Analogon des peri-Naphtolaktons.



Es ist nun recht interessant, zunächst einmal einen kurzen Vergleich anzustellen zwischen den Ringschlüssen mit peri-Naphtylendiamin und ortho-Naphtylendiamin einerseits und andrerseits zwischen peri-Aminonaphtol und ortho-Aminonaphtol.

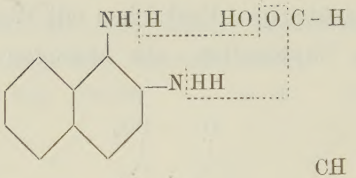
Die wenigen über 1. 8-Naphtylendiamin bisher veröffentlichten Arbeiten beschäftigen sich fast ausschliesslich mit der Darstellung des Diamins selber. Für die Ringschlüsse mit 1. 8-Naphtylendiamin kommen hauptsächlich nur zwei Arbeiten in Betracht, nämlich die von Nietzki und Stülcken[1]) und die neuen Untersuchungen von Sachs[2]).

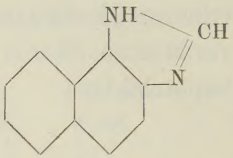
Noch spärlicher ist die Literatur über das 1. 8-Aminonaphtol. Es sind nur zwei Patente[3]) bekannt, die sich mit der Darstellung des 1. 8-Aminonaphtols beschäftigen und einige Patentanmeldungen[4]) zur Darstellung von Azofarbstoffen mit dem 1. 8-Aminonaphtol. Das Verhalten des 1. 8-Aminonaphtols wurde bis jetzt nur von Gageur[5]) untersucht.

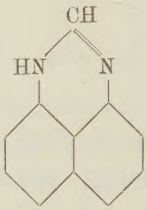
Durch Erhitzen von Ameisensäure mit 1. 2-Naphtylendiamin resp. peri-Naphtylendiamin kommen einerseits O. Fischer und H. Wreszinski[6]) zum 1. 2-Naphtimidazol, andrerseits Nietzki nnd Stülcken[7]) zum 1. 8-Naphtimidazol.

---

[1]) E. Stülcken, Dissertation Basel 1906.
[2]) Annalen der Chemie 365, 53—134.
[3]) D. R. P. No. 55404 (Frdl. II. 281); D. R. P. No. 73381 (Frdl. III. 446).
[4]) Chem. Zeitschrift von Dr. A. Buntrock, 1908. Heft 17. Tafel 826 und 834.
[5]) B. 39, 3331.
[6]) B. 25, 2714.
[7]) E. Stülcken, Dissertation Basel, S. 32.

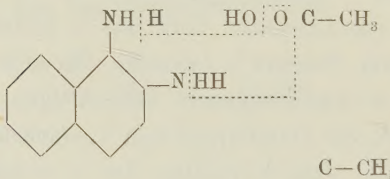


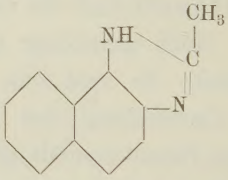


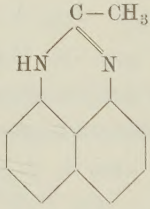


Sachs, der das 1. 8-Naphtimidazol neuerdings herstellte, will den Körper mit den Namen Perimidin belegen, als Grundsubstanz einer ganzen Reihe von Körpern.

Wie Ameisensäure, so reagiert auch Essigsäure. Durch Erhitzen der betreffenden Diamine mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid erhielt einerseits Heim[1]) das μ-Methyl-1. 2-Naphtimidazol, andrerseits Nietzki und Stülcken[2]) das μ-Methyl-1. 8-Naphtimidazol.



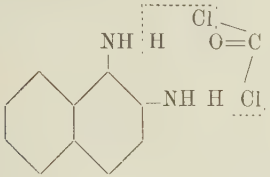


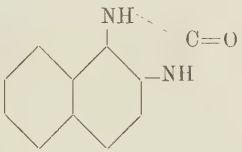


Zu bemerken ist zu diesen beiden Ringschlüssen, dass man beim Kochen mit Eisessig ausschliesslich Ringschluss erhält. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht auch das Diacetylderivat, jedoch in beiden Fällen nur in geringer Ausbeute.

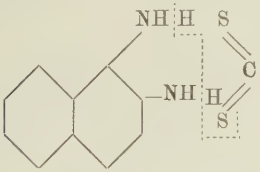
[1]) B. 21, 2307.
[2]) E. Stülcken, Dissertation, Basel 1906, S. 28.

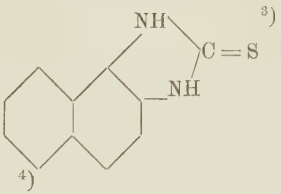
Versetzt man in der Kälte 1. 2 resp. 1. 8-Naphtylen diamin mit Phosgen (beide in Toluol gelöst), so entsteht in beiden Fällen der jeweilige cyklische Harnstoff.[1 und 2])

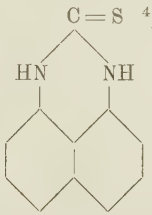




Analog erhält man die Sulfoharnstoffe, wenn man die Diamine mit Schwefel-Kohlenstoff erhitzt.

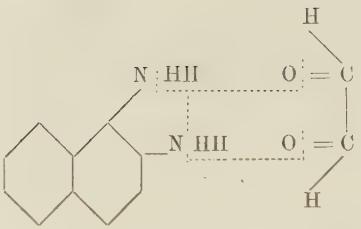


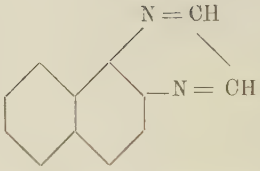




Bis hierher beobachten wir also vollständigen Parallelismus zwischen den Reaktionen des ortho- und des peri-Diamins. Nun aber gelangt man durch Kondensation mit Dialdehyden, z. B. Glyoxal bei den ortho-Diaminen zu den Chinoxalinen, bei dem peri-Diamin dagegen lässt sich der Ringschluss nicht erzwingen.

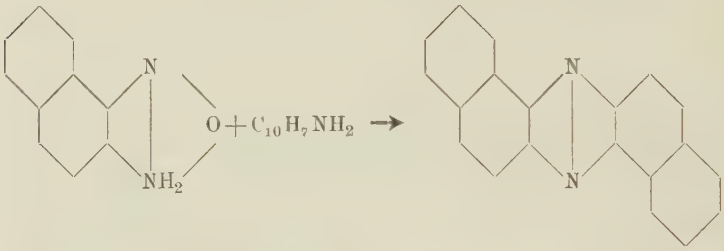
[1]) B. 27, 2773.
[2]) E. Stülcken, Dissertation, Basel 1906 S. 38.
[3]) B. 19, 808.
[4]) E. Stülcken, Dissertation, Basel 1906, S. 37.



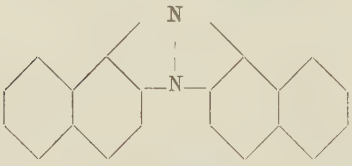


[1])

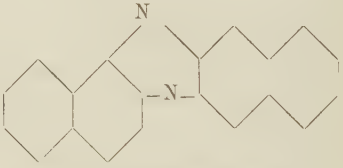
O. Fischer und A. Junk[2]) erhielten durch Zusammenschmelzen von α-Nitroso-β-Naphtylamin mit α-Naphtylamin in Gegenwart von salzsaurem α-Naphtylamin bei 100—110° das α-β-Naphtazin.



O. Fischer und A. Junk[3]) stellten dann noch folgende zwei Körper dar durch Schmelzen von α-Nitroso-β-Naphtylamin und β-Naphtylamin



α-β-Naphtazin



α-β; β-β-Naphtazin

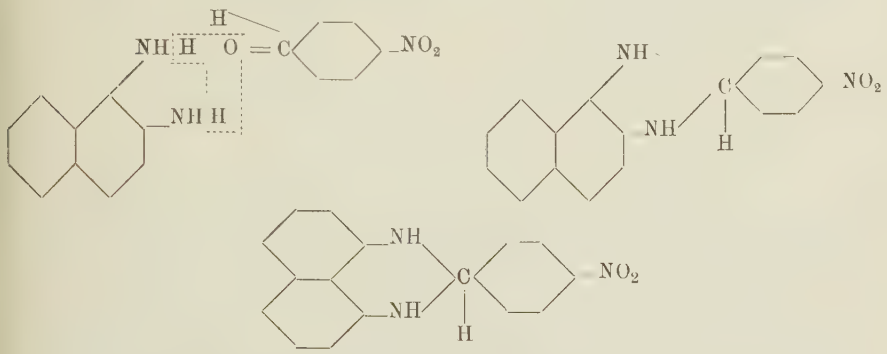
Hierbei entsteht in der Hauptmenge das α-β; β-β-Naphtazin. Aber keine von diesen drei Reaktionen war in Peristellung realisierbar.

In den folgenden beiden Fällen stellen sich die Peridiamine wieder als vollkommene Analoga den ortho-Diaminen an die Seite.

[1]) B. 23, 1394.
[2]) B. 26, 183.
[3]) B. 26, 185.

O. Fischer[1]) erhält durch vierstündiges Erhitzen von p. Nitrobenzaldehyd und Diamin das para-Nitrobenzyliden-1. 2-Naphtylendiamin.

Nietzki und Stülcken[2]) erhielten schon in der Kälte durch Zusammengiessen der alkoholischen Lösung von peri-Diamin und para-Nitrobenzaldehyd das para-Nitrobenzyliden-1. 8-Naphtylendiamin.



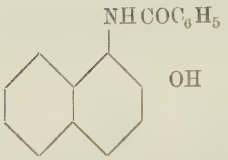
De Aguiar[3]) erhielt durch Behandeln von peri-Diamin mit salpetriger Säure das Azoïmid.

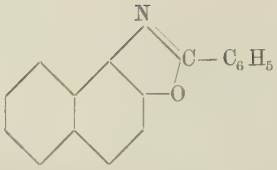
Selbstverständlich ist diese Reaktion vollkommen analog der Bildung der Azoïmide aus ortho-Phenylen- und ortho-Naphtylendiamin.

Betrachten wir nun noch vergleichend einige Ringschlüsse mit 1. 8-Aminonaphtol und 1. 2-Aminonaphtol.

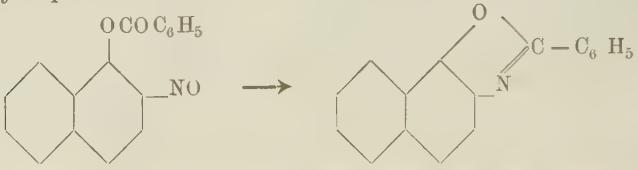
Böttcher[4]) erhielt durch Sublimation des α-Benzoylamido-β-naphtols ortho-Phenylnaphtoxazol.

[1]) B. 26, 185.
[2]) E. Stülcken, Dissertation, Basel 1906, S. 34.
[3]) B. 9, 318.
[4]) B. 16, 1937.





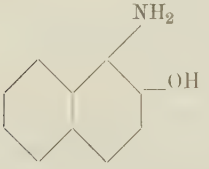
Worms[1]) stellt durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure aus dem β-Nitroso-α-Naphtolbenzoat ein isomeres Phenylnaphtoxazol dar.

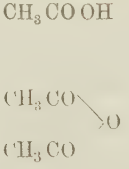


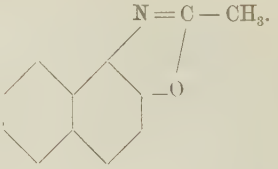
Das 1. 2-Aminonaphtol gibt auch wie die Diamine mit Ameisensäure, Essigsäure, Phosgen, Schwefelkohlenstoff, para-Nitrobenzaldehyd die entsprechenden Kondensationsprodukte.

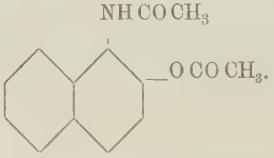
Nur eine dieser Reaktionen, nämlich die mit Essigsäure resp. Essigsäureanhydrid möchte ich etwas ausführlicher erläutern, weil sie einen interessanten Vergleich erlaubt.

Wenn man 1. 2-Aminonaphtol mit Eisessig erhitzt, so erhält man nach Michel und Grandmougin[2]) ausschliesslich das Oxazol, während man mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Diacetylderivat erhält, daneben je nach der Dauer des Erhitzens auch das Monoderivat und die Anhydrobase. Immer entsteht auch das Oxazol.



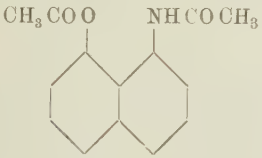


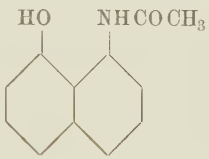




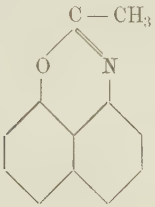
[1]) B. 15, 1816.
[2]) B. 25, 3432.

Das 1. 8-Aminonaphtol verhält sich ganz anders. Erhitzt man nämlich 1. 8-Aminonaphtol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man in der Hauptmenge das Diacetylderivat und in geringer Menge das Acetaminonaphtol. Oxazol bildet sich auch nicht die Spur[1])





jedoch nicht

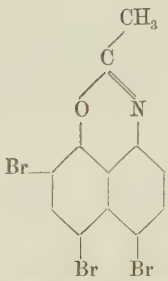


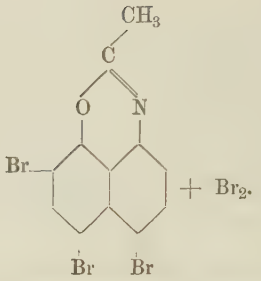
Gageur[2]) der den Ringschluss durch Destillation des 1. 8-Acetaminonaphtolacetat im Vakuum zu erzwingen suchte, gelangte zu keinem Resultate. Das Destillationsprodukt ist 1. 8-Acetaminonaphtol. Auch ich, der ich grössere Mengen destillierte, konnte nie das Perioxazol erhalten.

Der Ringschluss tritt hier erst durch Einführung von negativen Substituenten ein. So erhielt Gageur[3]) durch Einführung von drei Bromatomen ein bromiertes Oxazol, das Tribrom-μ-methylnaphtoperioxazol, das unter den Bedingungen der Darstellung noch zwei Bromatome addiert und ein stark gelbes Tribrom-μ-methylnaphtoperioxazoldibromid liefert. Die zwei addierten Bromatome lassen sich durch Reduktion mit Stannochlorid entfernen; das schwach gelb gefärbte Tribrom-μ-methylnaphtoperioxazol gibt aber bei Einwirkung von Brom wieder sehr leicht das gelbe Dibromid.

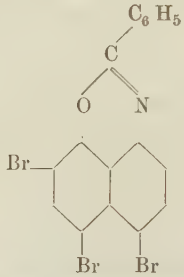
---

[1]) B. 39, 3334.
[2]) B. 39, 3335.
[3]) B. 39, 3333.

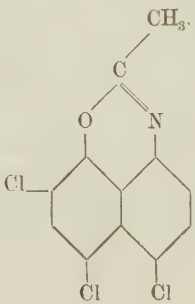




Bei der Einwirkung von Brom auf das Benzoylaminonaphtol erhielt Gageur[1]) das Tribrom-μ-Phenylperinaphtoxazol.



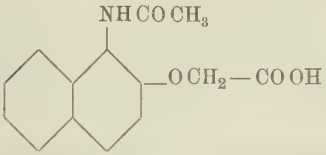
Ich stellte das Trichlor-μ-methylnaphtoperioxazol durch Einleiten von trockenem Chlorgas in die Lösung des Acetaminonaphtols in Aceton dar. Ein Pentachlorderivat zu erhalten gelang nicht. Bei weiterem Einleiten wird die Molekel vollständig zerstört, denn in den Mutterlaugen fand ich Ammoniumchlorid, das nur durch Abspaltung der Aminogruppe entstanden sein konnte. Zur Stellung der Brom- und Chloratome in den Naphtoxazolen sei bemerkt, dass dieselbe eine willkürliche ist.

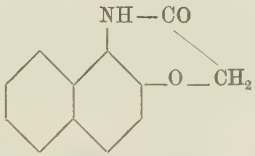


[1]) B. 39, 3334.

Ich habe noch einen anderen Ringschluss mit 1. 8-Aminonaphtol im Vergleich mit dem 1. 2-Aminonaphtol untersucht.

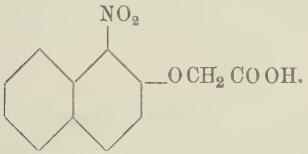
Spica[1]) erhielt durch anhaltendes Kochen von 1. 2-Acetaminonaphtoxyessigsäure mit Kalilauge (1 : 2) ihr Anhydrid.

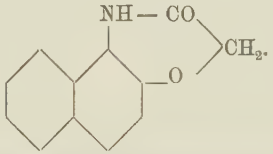




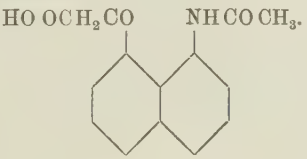
Er bemerkt allerdings hierzu ausdrücklich, dass die Abspaltung der Acetylgruppe sehr schwierig und unvollständig ist.

Fritz Spitzer[2]) erhielt das Anhydrid aber glatt, wenn er 1. 2-Nitronaphtoxyessigsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzierte.





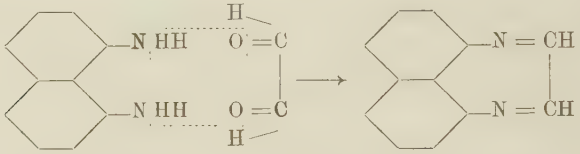
Ich stellte aus 1. 8-Acetaminonaphtol und Monochloressigsäure die 1. 8-Acetaminonaphtoxyessigsäure dar, um dann durch Abspaltung des Acetyls den Ringschluss zu erzwingen. Doch musste ich konstatieren, dass die Acetylgruppe ausserordentlich fest haftet. Es gelang mir nicht die Acetylgruppe abzuspalten, der Körper krystallisiert selbst aus 50prozentiger kochender Schwefelsäure wieder unverändert aus und ist gegen hochkonzentrierte, heisse Alkalilaugen völlig beständig.



[1]) B. 34, 3201.
[2]) B. 34, 3199.

Betrachten wir jetzt diejenigen Beispiele, in denen der Ringschluss in 1. 2-Stellung glatt von statten geht, bei der 1. 8-Stellung nicht.

Da wäre zunächst die Kondensation von ortho-Diamin mit Glyoxal zu nennen. Die ortho-Diamine geben unter Ringschluss Chinoxaline; der analoge Körper mit dem peri-Naphtylendiamin konnte nicht erhalten werden. Es hätte sich bei der Kondensation folgender Körper bilden müssen.

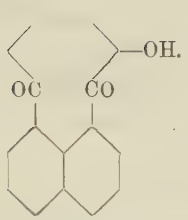


Zählt man die Glieder des Ringes nach, so findet man die Zahl 7. Nun hat auch früher schon Hinsberg[1]) festgestellt, dass das 1. 8-Naphtylendiamin mit Phenanthrenchinon keine Kondensation eingeht, es müsste sich dabei ja ebenfalls ein Siebenring ganz analoger Art bilden. Er erklärt sich das negative Resultat dadurch, dass die Tendenz Siebenringe zu bilden, nur gering sei.

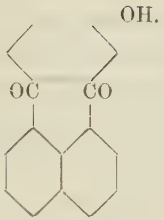
Einen weiter hierher gehörenden Fall beschreibt Nölting[2]) folgendermassen:

„Dass Naphtalsäureanhydrid mit Resorcin ein in jeder Beziehung dem gewöhnlichen Fluoresceïn ähnliches Naphtalfluoresceïn bildet ist schon vor vielen Jahren von Terisse nachgewiesen worden. Ich habe mich auch überzeugt, dass das Phenol- und Pyrogallolderivat der Naphtalsäure leicht erhalten werden kann. Dieselben sind den Phtalsäurederivaten ganz analog. Es ist mir aber unter keinen Umständen gelungen, ein coeruleïnartiges Produkt zu erhalten und auch alle Versuche das Oxynaphtanthrachinon

[1]) B. 22, 861.
[2]) Chem. Zeitg. 1902, S. 3.

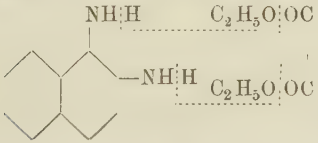


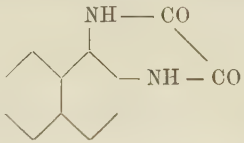
oder



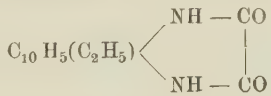
darzustellen, blieben erfolglos. Die Bildung eines siebengliedrigen Ringes scheint hier auf unüberwindliche Schwierigkeiten zu stossen."

Sehr interessant ist es in diesem Zusammenhang die historische Entwickelung der Auffassung der Reaktion zwischen peri-Naphtylendiamin und Oxalester zu verfolgen. Vorausgeschickt sei, dass ortho-Diamine mit Oxalester unter Bildung von 1. 2-Naphtylenoxamid folgendermassen reagieren:

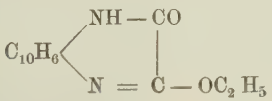




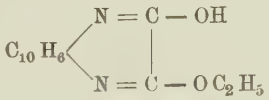
was R. Meyer und Müller[1]) festgestellt haben. De Aguiar[2]) der zuerst 1874 auf peri-Naphtylendiamin Oxalsäureäthylester einwirken liess, gab dem erhaltenen, intensiv rot gefärbten Kondensationskörper folgende Konstitutionsformel:



Nun ist höchst unwahrscheinlich, dass die C_2H_5-gruppe in den Kern eintritt. R. Meyer und Müller nahmen die Arbeiten von de Aguiar wieder auf und gaben dem fraglichen Produkt folgende neue Formel:

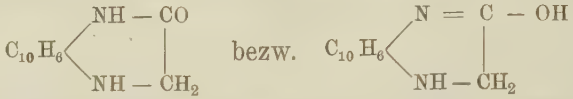


bezw.



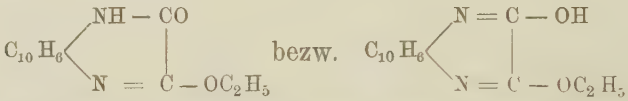
[1]) B. 30, 775.
[2]) B. 7, 306.

Um der Konstitutionsfrage näher zu kommen, wurde das Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff untersucht, dessen Einwirkung zu einem von den Autoren als Oxydihydronaphtochinoxalin aufgefassten Produkt führt.

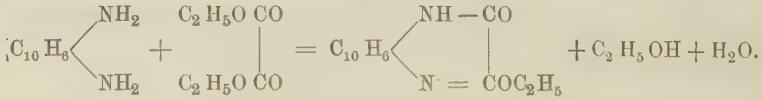


Seine Entstehung beweist, dass der rote Körper in der Tat ein Derivat des Naphtalins und nicht eines Äthylnaphtalins ist. Es konnte aber weiter durch die Zeisselsche Methode quantitativ die Anwesenheit einer Äthoxylgruppe in der ursprünglichen roten Substanz nachgewiesen werden.

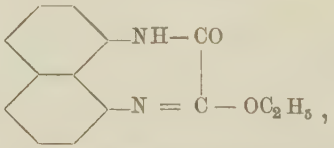
Man musste also nach den Ergebnissen der mitgeteilten Versuche den Körper als Monoäthyläther eines Dioxynaphtochinoxalins auffassen.



Seine Bildung aus den Komponenten erklärt sich dann am einfachsten bei Annahme folgender Gleichung:

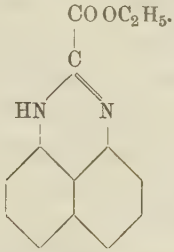


Löst man die Formel des Körpers noch weiter auf, so gelangt man zu einem Strukturbilde.



welches durch die Anwesenheit eines aus fünf Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Siebenringes charakterisiert ist. Also R. Meyer und Müller nehmen in ihrer 1897 erschienenen Abhandlung in diesem Falle einen Siebenring an und suchen diese Annahme durch eine Reihe plau-

sibler Argumente zu stützen. Allein Sachs[1]) hat nun neuerdings nachgewiesen, dass sich die beiden Forscher doch geirrt haben. Er konnte dies durch Abbau beweisen. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird zunächst die Estergruppe abgespalten, und es bildet sich die freie Karbonsäure, die auch durch Oxalsäure aus dem Diamin erhalten werden kann. Bei weiterer fortgesetzten Einwirkung der Mineralsäure wird dann Kohlensäure abgespalten und Perimidin gebildet. Dem Einwirkungsprodukt von Oxalester auf 1. 8-Naphtylendiamin kommt also folgende Konstitution zu.



Es ist dies ein Permidinkarbonsäureester mit einem Sechsring.

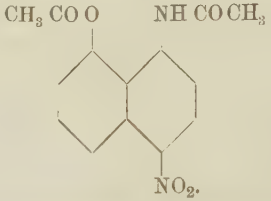
Man hat also bis jetzt durch Kondensation von peri-Naphtylendiamin noch keinen Siebenring aufbauen können und die sonst so auffällige Analogie zwischen den ortho-Diaminen und dem peri-Diamin erleidet in allen den Fällen eine Ausnahme, wo der Ringschluss beim peri-Diamin zu einem mehr wie sechsgliedrigen Ringe führen müsste.

II.

Bei meinen Untersuchungen über das Periaminonaphtol habe ich mich aber nicht auf das Studium der Ringschlüsse beschränkt, sondern die Resultate der Gageur'schen Arbeit nach verschiedenen Richtungen zu erweitern und zu ergänzen gesucht.

[1]) Annalen der Chemie 365, 96.

Gageur[1]) hat durch Nitrieren des 1. 8-Acetaminonaphtolacetats einen Mononitrokörper dargestellt, dem er folgende Konstitution zuschrieb:



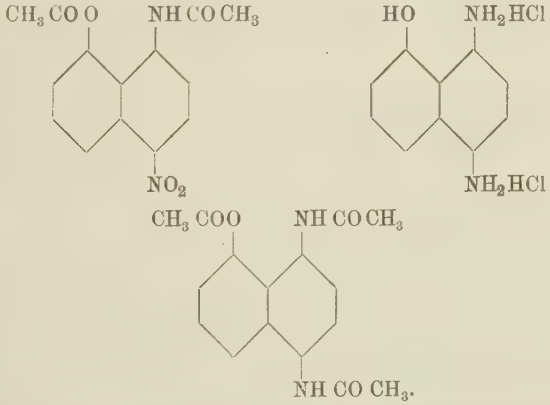
Diese Konstitutionsformel mag zunächst in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppe etwas willkürlich erscheinen, denn man wird erwarten, dass die Substitution zuerst auf der Naphtolseite erfolgt. Man würde also die Nitrogruppe eher in ortho- oder in para-Stellung zum Hydroxyl annehmen müssen. Gageur gibt nun für seine Auffassung folgenden nicht ganz strengen Beweis: das Mononitroacetaminonaphtol kann mit Diazobenzol ohne weiteres kombiniert werden, folglich muss die para-Stellung zum Hydroxyl unbesetzt sein. Die Nitrogruppe kann also nur in ortho- oder para-Stellung zur Acetaminogruppe stehen. Nun ist durch die Forschungen von Lellmann[2]) und seinen Schülern festgestellt worden, dass α-Acetnaphtalid in beiden Stellungen substitutiert werde; das para-Derivat überwiegt jedoch bei weitem, dazu kommt, dass sich das Mononitroacetaminonaphtol reduzieren lässt, aber dabei keine Anhydrobase bildet, so dass die Nitrogruppe sicher nicht in ortho-Stellung zur Aminogruppe sich befindet.

Gegen diese Argumente lassen sich nun noch einige Einwendungen machen. Gageur berücksichtigt nicht, dass die Nitrogruppe in ortho-Stellung zum Naphtolhydroxyl getreten sein kann. Er gibt an, dass das Mononitroacetaminonaphtol mit Diazobenzol combiniert werden kann, das würde aber durch eine Nitrogruppe in der Stellung 7 nicht ge-

[1]) B. 39, 3335.
[2]) B. 19, 797.

hindert; auch ist nicht ganz ausgeschlossen, dass die Kuppelung in der para-Stellung zur Actaminogruppe erfolgt, was z. B. beim Kuppeln von Tolylsulfaminonaphtol mit Diazobenzol tatsächlich stattfindet. Dann beweist aber die Kuppelungsfähigkeit gar nichts mehr über die Stellung der Nitrogruppe. Das zweite Argument Gageurs ist deshalb nicht ohne weiteres anzunehmen, weil er das Reduktionsprodukt des Mononitroacetaminonaphtols ja nicht in reinem Zustande dargestellt hat und deshalb wohl auch nicht mit Sicherheit sagen konnte, ob sich wirklich keine Anhydrobase gebildet hatte.

Um der Konstitutionsfrage etwas näher zu kommen, wurde von folgenden Erwägungen ausgegangen. Angenommen, die von Gageur aufgestellte Konstitutionsformel sei die richtige, so müsste man durch Reduzieren und nachfolgendes Acetylieren ein Triacetylderivat folgender Konstitution erhalten.



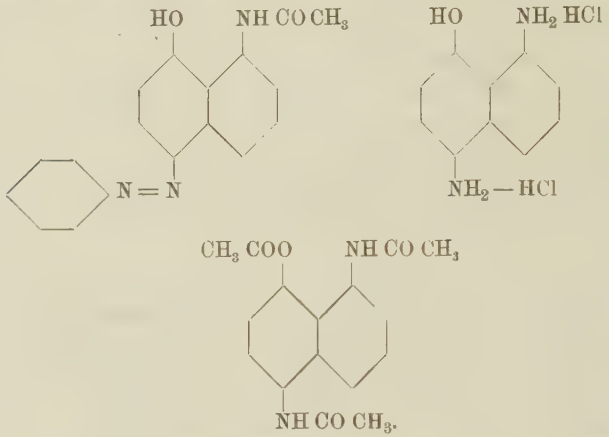
Dieses 1. 4-Diacetamino-8-naphtolacetat müsste einen anderen Schmelzpunkt zeigen als

1. das von Gageur durch Reduktion von 5-Benzolazo-1-acetamino-8-naphtol und nachfolgendes Acetylieren erhaltene;
2. das durch Reduktion von 1-Acetamino-7-nitroso-8-

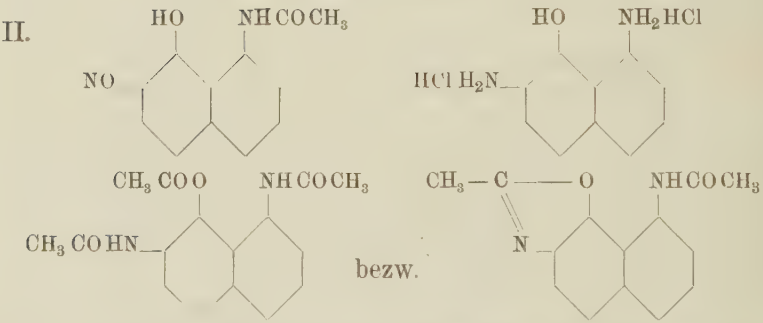
naphtol und nachheriges Acetylieren zu erhaltene Triacetylderivat.

Die Formelbilder der beiden letztgenannten Triacetylderivate sind folgende:

I.



II.



Gelang es also die drei Triacetylderivate rein zu erhalten, so war mit aller Sicherheit nachgewiesen, dass die Gageur'sche Annahme richtig war, denn jeder der drei Körper musste dann einen verschiedenen Schmelzpunkt aufweisen.

Um diesen Beweis zu führen wurde das 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetat mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Es traten hier zunächst Schwierigkeiten auf, da die Reduktion nur unter ganz bestimmten Bedingungen glatt, d. h. ohne Verharzung verläuft. Eine weitere Schwierig-

keit zeigte sich darin, wenn man wie üblich zunächst die freie Base resp. deren Chlorhydrat durch Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff zu isolieren suchte. Die freie Base ist nämlich äusserst oxydabel und wird fast momentan schwarz. Auch Versuche, in indifferenten Gasatmosphären zu arbeiten, zeitigten nicht den gewünschten Erfolg. Es wurde schliesslich auf die Darstellung der Base verzichtet und das bei der Reduktion erhaltene Zinndoppelsalz direkt der Acetylierung unterworfen. So erhält man sofort ein in kalten Laugen unlösliches Triacetylderivat, zum Unterschiede von dem, welches Gageur durch Reduktion des 5-Benzolazo-1-acetamino-8-naphtols erhielt, das bei seiner Isolierung zum Teil wieder verseift wird. Das aus dem 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetat dargestellte Triacetylderivat zeigt nun zwar den gleichen äusserlichen Habitus, wie das Gageur'sche[1]) 1. 5-Diacetamino-8-naphtolacetat vom Schmelzpunkt 258°. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln, doch bleibt sein Schmelzpunkt trotz wiederholten Umkrystallisieren bei 246° konstant.

Macht man mit den beiden Körpern einen gemischten Schmelzpunkt, so tritt das Schmelzen schon bei beträchtlich tieferer Temperatur ein, nämlich bei 228°.

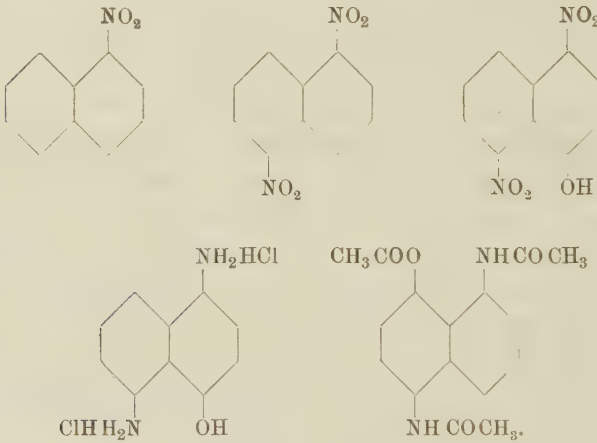
Der Einwand, dass das meinige ja auch das 1. 5-Diacetamino-8-naphtol von Gageur[2]) sein kann (Schmelzpunkt 247) ist hinfällig, denn mein Produkt ist in kalten Laugen vollkommen unlöslich, was beweist, dass das Hydroxyl ebenfalls acetyliert ist.

Damit wäre mit Sicherheit bewiesen, dass die Nitrogruppe nicht in para-Stellung zum Hydroxyl getreten sein kann.

Ein Bedenken ist noch zu überwinden, nämlich die Frage, warum das von Friedländer[3]) dargestellte 1. 5-

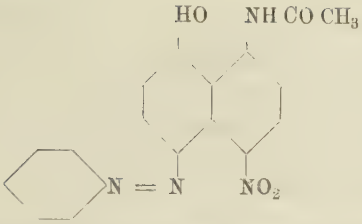
[1]) R. Gageur, Dissertation, Basel 1904, S. 31.
[2]) R. Gageur, Dissertation, Basel 1904, Seite 32.
[3]) C. 1900, I. 411.

Diacetamino-8-naphtolacetat nicht den gleichen Schmelzpunkt aufweist, wie das von Gageur dargestellte? Liegt nun hier ungenügende Reinheit des Friedländer'schen Produktes oder wirklich chemische Verschiedenheit vor? Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Methode von Friedländer wiederholt. Man geht vom α-Nitronaphtalin aus, nitriert, trennt die beiden Isomeren, führt das 1. 5-Dinitronaphtalin mit rauchender Schwefelsäure in das 1. 5-Nitronitroso-8-naphtol über, reduziert und acetyliert.



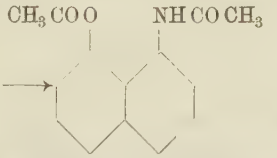
Hierbei stellte sich nun heraus, dass man ebenfalls beim Acetylieren des Zinndoppelsalzes zunächst nur ein 1. 5-Diacetamino-8-naphtol erhält und zwar zeigte dies den gleichen Schmelzpunkt 247°, wie das von Gageur dargestellte. Friedländer hat sich also geirrt, wenn er sein Produkt als ein Triacetylderivat ansprach, denn es ist in kalten Laugen löslich.

Auch das Argument von Gageur, dass sich das Mononitroacetaminonaphtol mit Diazobenzol ohne weiteres kombinieren lässt, ist durch meine nähere Untersuchung beweiskräftig geworden. Ich habe nämlich den Azokörper der Formel



dargestellt; er würde mit dem Namen 1-Acetamino-4-nitro-5-benzolazo-8-naphtol zu belegen sein. Er ist, wie zu erwarten war, dunkelrot und löst sich in verdünnten Alkalilaugen, was beweist, dass die Kuppelung in para-Stellung und nicht in ortho-Stellung zum Hydroxyl eingetreten ist.

Jetzt wäre also noch die Möglichkeit zu diskutieren, dass die Nitrogruppe in ortho-Stellung zum Hydroxyl getreten sei.

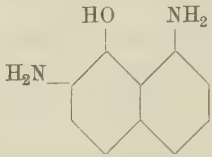


Die Annahme des Eintritts von Nitro in ortho-Stellung zur Acetaminogruppe ist nach dem oben Gesagten hinfällig, denn sonst hätte ich bei der Reduktion von Mononitroacetaminonaphtol eine Anhydrobase erhalten müssen und kein Diamidonaphtol.

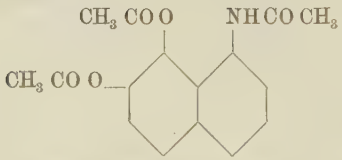
Nun hat Schiess[1]), als er bei seinen Untersuchungen über Formazylverbindungen ein Naphtalhydradzin darstellen wollte und zu diesem Zwecke 1. 8-Aminonaphtol mit salpetriger Säure behandelte und das erhaltene Produkt mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzierte, nicht den erwarteten Körper, sondern einen isomeren erhalten: ein Diamidonaphtol, das er durch einige Derivate charakterisierte. Der Verlauf der Reaktion bei seiner Untersuchung ist unter den angegebenen Bedingungen so zu deuten: Aus dem 1. 8-Aminonaphtol entstand zunächst ein Aminonitrosonaphtol, dessen Konstitution weiter unten begründet wird.

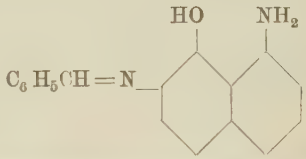
[1]) Schiess, Dissertation, Basel 1900, S. 18 f.

Durch Reduktion wurde ein Diamidonaphtol



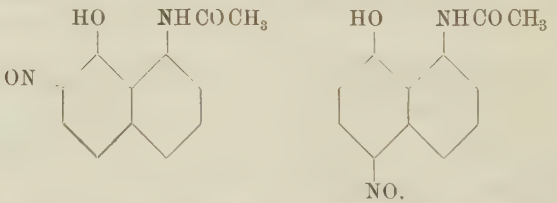
erhalten, das ein Triacetylderivat und ein Benzylidenderivat lieferte.





Beim Behandeln des 1. 8-Acetaminonaphtols mit salpetriger Säure ist anzunehmen, dass ein Nitrosoacetaminonaphtol resultiert, das in seiner Konstitution verwandt ist mit dem Schiess'schen Aminonitrosonaphtol und das bei seiner Reduktion und gleichzeitigen Verseifung der Acetylgruppe dasselbe Diamidonaphtol geben müsste, welches Schiess erhielt.

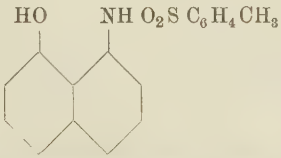
Nun ist aber das auf dem üblichen Wege dargestellte Nitrosoacetaminonaphtol nicht zur Krystallisation zu bringen, wahrscheinlich weil das Acetaminonaphtol wie das α-Naphtol mit salpetriger Säure zwei isomere Nitrosonaphtole liefert, deren Gemisch als Produkt der Reaktion erhalten wurde.



Da es mir nicht gelang, über das Acetaminonaphtol zu

einen einheitlichen Körper zu gelangen, wurde mit dem nach den Angaben von Gageur[1]) dargestellten Benzoylaminonaphtol ein Versuch gemacht. Jedoch auch hier ohne den gewünschten Erfolg, denn man erhält ebenfalls ein Gemisch von Benzoylnitrosonaphtolen, aus dem kein einheitlicher Körper erhalten werden kann.

Schliesslich habe ich das Toluolsulfoderivat des 1. 8-Aminonaphtols dargestellt in der Hoffnung, vielleicht daraus einen einheitlichen Körper zu erhalten. Die Darstellungsweise ist im allgemeinen der von Witt und Schmitt[2]) zur Darstellung von Benzolsulfamiden und Toluolsulfamiden angegebenen, nachgebildet. Das entstandene Toluolsulfaminonaphtol



krystallisiert leicht aus verdünntem Alkohol. Es hat die Eigenschaft, sich nur in ganz verdünnten Laugen zu lösen. Konzentriert man vorsichtig, so krystallisiert ein weisses Alkalisalz aus.

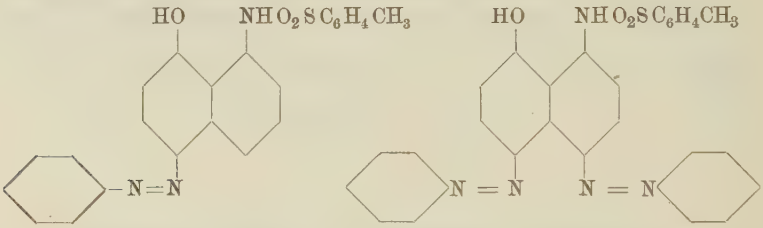
Durch Behandeln des Tolylsulfaminonaphtols mit salpetriger Säure wurde nun ebenfalls ein Nitrosokörper erhalten. Aber auch er erwies sich als Gemisch, und ich musste so schliesslich die Entscheidung der Frage auf diesem Wege aufgeben.

III.

Das 1. 8-Tolylsulfaminonaphtol wurde dann mit Diazobenzol gekuppelt. Hier macht sich die Schwerlöslichkeit der Alkalisalze des Toluolsulfaminonaphtols unangenehm be-

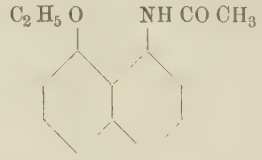
[1]) B. 39, 3332.
[2]) B. 27, 2370.

merkbar. Die Kuppelung wurde deshalb in alkoholischer Lösung vorgenommen und die überschüssige Mineralsäure durch einen Überschuss der berechneten Menge Natriumacetats abgestumpft. Die Kuppelung verläuft aber unter diesen Umständen nicht nur in einem Sinne, was schon die Unmöglichkeit, den Körper zu krystallisieren, andrerseits aber mit Sicherheit die Analysenresultate zeigen. Man muss annehmen, dass sich einerseits das 1-Toluolsulfamino-5-benzolazo-8-naphtol und andrerseits das 1-Toluolsulfamino-4. 5-disbenzolazo-8-naphtol nebeneinander bilden.



Vergleicht man die alkoholischen Lösungen von 1-Acetamino-5-benzolazo-8-naphtol und dieses Gemisches, so kann man die deutlich violette Nuance der letzteren leicht konstatieren.

Im Laufe der Untersuchungen wurde dann noch mit dem vorhandenen Acetaminonaphtol dessen Äthyläther dargestellt. Man erhält ihn in fast quantitativer Ausbeute beim Behandeln von 1. 8-Acetaminonaphtol mit Jodäthyl.

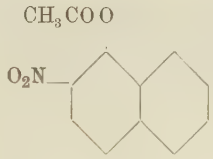


IV.

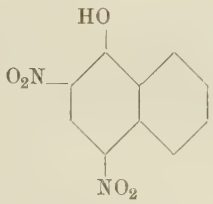
Um einen weiteren Anhaltspunkt zur Aufklärung der Konstitution des Mononitroacetaminonaphtols zu erhalten,

wurde die Nitrierung des α-Naphtolacetats unter genau den gleichen Bedienungen studiert, wie sie Gageur zur Nitrierung des 1-Acetamino-8-naphtolacetats angibt, also durch langsames Eintragen von α-Naphtolacetat in konzentrierte Salpetersäure (1,4) und zwar in dem Verhältnis, dass auf 1 g Substanz 20 cm³ konzentrierte Salpetersäure kamen.

Das α-Naphtolacetat wird dabei in der Tat durch die Salpetersäure energisch angegriffen; man erhält das ortho-Nitronaphtolacetat



jedoch nur in einer Ausbeute von fünf Prozent und als Hauptprodukt das 2. 4-Dinitronaphtol in einer Ausbeute von sechzig Prozent.



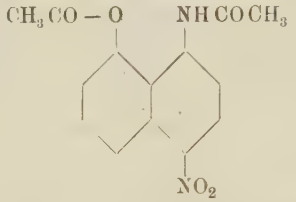
Man kann daraus den Schluss ziehen, dass auch bei 1-Acetamino-8-naphtolacetat der Eingriff der Salpetersäure auf der Naphtolseite als Hauptprodukt das entsprechende Acetaminodinitronaphtol hätte liefern müssen.

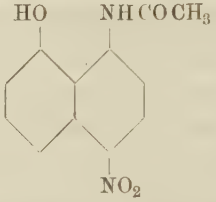
V.

Der endgültige Beweis, dass die von Gageur angenommene Konstitutionsformel die richtige ist, gelang mir nun auf folgendem Wege.

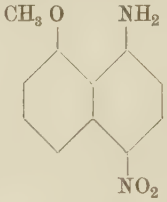
Durch Verseifung der Acetylgruppe am Hydroxyl des

1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetats stellte ich das 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtol dar.

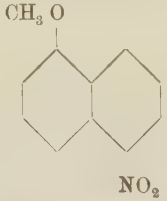




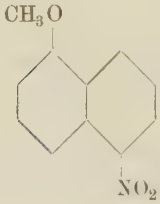
Durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung trat Methylierung am Hydroxyl ein und gleichzeitig Verseifung der Acetaminogruppe.

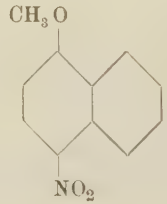


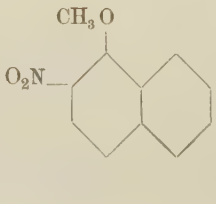
Der 1-Amino-4-nitro-8-naphtolmethyläther wurde in alkoholischer Lösung diazotiert und verkocht. Ich erhielt so den 1.5-Nitronaphtolmethyläther.



Um nun mit Sicherheit festzustellen, ob die Nitrogruppe wirklich in Anastellung zur Methoxylgruppe stehe, wurde zur Darstellung der folgenden drei Nitronaphtolmethyläther geschritten.

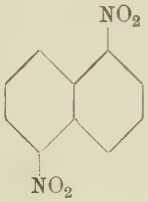




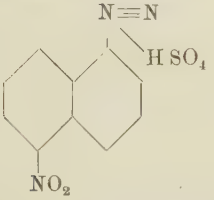


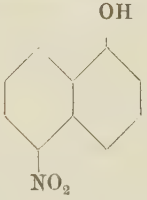
Konnte ich die Identität des fraglichen Nitronaphtolmethyläthers mit irgend einem der oben stehenden beweisen, so musste daraus mit untrüglicher Sicherheit die Stellung der Nitrogruppe sich ergeben. Die ist mir nun auch gelungen, indem nämlich der aus dem 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetat dargestellte Nitronaphtolmethyläther mit dem 1. 5-Nitronaphtolmethyläther vollständig identisch ist, was der gleiche Schmelzpunkt, das Aussehen und die Analysen beweisen.

Zur Darstellung des 1. 5-Nitronaphtolmethyläthers waren 2 Wege möglich, I. über das 1. 5-Dinitronaphtalin durch partielle Reduktion[1]) mit Schwefelammonium,

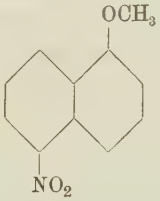


Diazotieren und Verkochen in schwefelsaurer Lösung



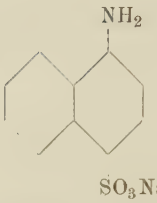


und Methylieren mit Dimethylsulfat;

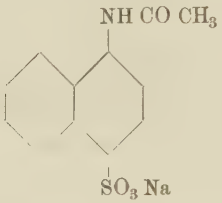


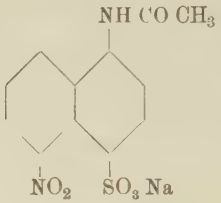
oder II. nach Nietzki und Zübelen[2]) geht man von naphtionsaurem Natrium aus,

[1]) Annalen der Chemie 169, 87.
[2]) B. 22, 451.

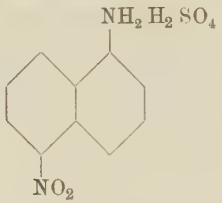


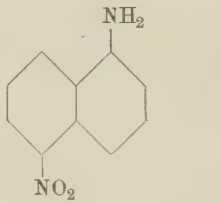
acetyliert und nitriert, wobei die Nitrogruppe in Ana-Stellung zur Acetaminogruppe tritt,





entacetyliert durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei auch die Sulfogruppe abgespalten wird und fällt die Base mit Ammoniak.





Die weiteren Operationen, um vom 1. 5-Nitronaphtylamin zum 1. 5-Nitronaphtolmethyläther zu gelangen, sind natürlich die gleichen wie oben angegeben.

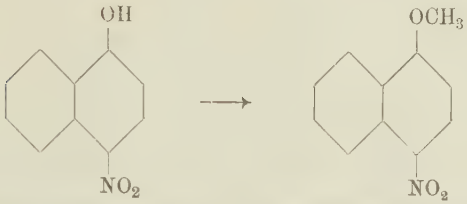
Die erste Methode ist weniger zu empfehlen, da die Reduktion des 1. 5-Dinitronaphtalins sehr geringe Ausbeuten liefert. Ich stellte den 1. 5-Nitronaphtolmethyläther nach der zweiten Methode dar.

Zum 1. 5-Nitronaphtol sei bemerkt, dass das von mir dargestellte nicht einen Schmelzpunkt von 165° wie Bräuer[1]) angibt, sondern einen um 6° höher liegenden, nämlich 171° zeigt. Der 1. 5-Nitronaphtolmethyläther schmilzt bei 97°.

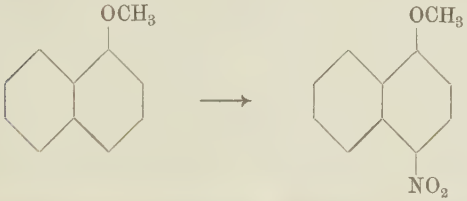
[1]) B. 40, 3271.

Zur Darstellung des 1. 4-Nitronaphtolmethyläthers wurden 3 Methoden verwandt.

1. Durch Methylierung des 1. 4-Nitronaphtols.



2. Durch Nitrieren des α-Naphtolmethyläthers mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte und
3. Durch Nitrieren des α-Naphtolmethyläthers mit verdünnter Salpetersäure von 28° Bé in der Hitze.

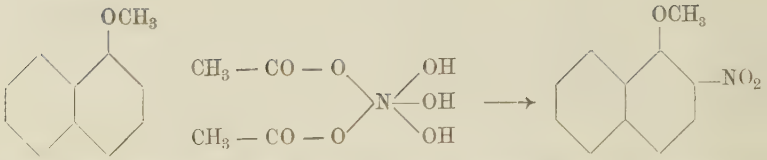


Von den drei genannten Methoden gibt die zuletzt aufgeführte die besten Resultate. Nach der zweiten Methode erhält man ein Gemisch von unangegriffenem α-Naphtolmethyläther, para-Nitronaphtolmethyläther und höher nitrierten Produkten.

Schliesslich bleibt noch die Darstellung des 1. 2- oder ortho-Nitronaphtolmethyläthers zu erwähnen.

de Krijanowski[1]) gibt folgende Methode an: Man setzt in der Kälte zu einer abgewogenen Menge α-Naphtolmethyläthers die berechnete Menge Acetylsalpetersäure. Es bilden sich zwei Schichten, die untere enthält das Nitroprodukt, die obere Eisessig. Hierauf wird in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält kastanienbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 80°.

[1]) R. de Krijanowski, Dissertation, Grenoble 1904.



Bei mehrfachem Nacharbeiten dieser Methode musste ich konstatieren, dass man nach dieser Methode ebenfalls, wie nach den oben drei genannten Methoden, den para-Nitronaphtolmethyläther erhält, nur ist die Reaktion einerseits zu heftig, andrerseits wird nicht aller α-Naphtolmethyläther angegriffen, sodass das Produkt zunächst ein öliges Gemisch darstellt.

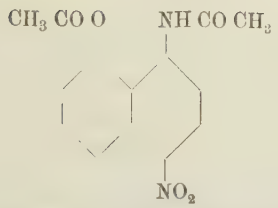
Zur Kritik der de Krijanowski'schen Behauptungen möchte ich darauf hinweisen, dass er den angeblichen 1. 2-Nitronaphtolmethyläther als kastanienbraun beschreibt und den Schmelzpunkt 80° angibt. Nun sind doch Nitronaphtolmethyläther niemals braun, sondern hellgelb, und der Schmelzpunkt 80° liegt so nahe bei dem des 1. 4-Nitronaphtolmetyläthers 83°, dass eine Verwechselung unreiner Präparate vorliegen dürfte.

Auch die weitere Angabe de Krijanowski's, er habe den 1. 2-Nitronaphtolmethyläther durch Methylieren von 1. 2-Nitronaphtol in alkalischer Lösung erhalten, ist offenbar falsch: denn die Alkalisalze des 1. 2-Nitronaphtols sind so schwer löslich, dass sie von Methyljodid oder Dimethylsulfat gar nicht angegriffen werden.

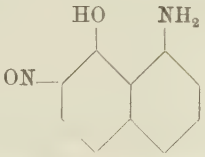
Auch Grandmougin[1]) konnte die Äther des ortho-Nitronaphtols nicht erhalten.

Was für Schlüsse lassen nun die eben geschilderten Versuche zu und was beweisen sie? Da wäre zuerst endgültig festgestellt, dass die Konstitutionsformel, die Gageur für seinen Mononitrokörper gab, die richtige ist und dem Produkt mit Recht der Name 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetat zukommt.

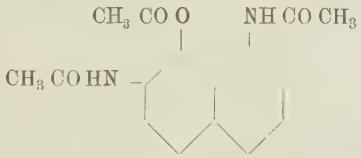
[1]) B. 25, 974.



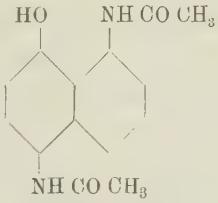
Zum anderen ist auch mit aller Sicherheit festgestellt, dass beim Behandeln des 1. 8-Aminonaphtols mit salpetriger Säure die Nitrosogruppe in ortho-Stellung zum Hydroxyl tritt



und das daraus erhaltene Triacetylderivat folgende Konstitution hat



Zum dritten ist festgestellt, dass Friedländer durch Reduktion des 1-Nitro-5-nitroso-8-naphtol und nachherige Acetylierung nicht ein Triacetylderivat, sondern nur ein Diacetdiaminonaphtol erhält,

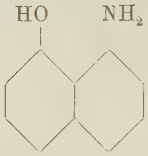


welches mit dem Gageur'schen aus 1-Acetamino-5-benzolazo-8-naphtol erhaltenen identisch ist und

Zum vierten, dass die Angaben, die de Krijanowski über die Darstellung eines ortho-Nitronaphtolmethyläthers macht, nicht den Tatsachen entsprechen.

Experimenteller Teil.

1. 8-Aminonaphtolchlorhydrat.



Das 1. 8-Aminonaphtolchlorhydrat wurde durch Verschmelzen der technischen 1. 8-Naphtylaminsulfosäure erhalten.

Es wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Gageur[1]) gearbeitet.

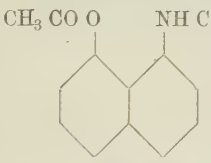
Ich benutzte einen Kupfertiegel mit aufschraubbarem Deckel, der mit Rührer und Thermometereinsatz versehen war. Vom Einleiten von Wasserdampf, wie Gageur es vorschreibt, wurde abgesehen, anstatt dessen aber die Temperatur jeweilen genau beobachtet.

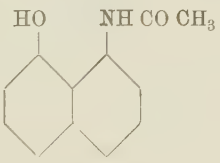
30 g 1. 8-Naphtylaminsulfosäure werden jeweils mit Wasser zu einem zähen Teig angerührt und in das geschmolzene Gemisch von 90 g Ätzkali und 90 g Ätznatron und 5—6 cm^3 Wasser bei einer Temperatur von 210—230° eingetragen. Die Temperatur wird langsam auf 280° gesteigert und auf 280° einige Minuten belassen, bis die braune Masse eine bestimmte dunklere Farbe angenommen hat, die den Endpunkt der Reaktion anzeigt. Wann die richtige Färbung der Masse eingetreten ist, kann man an den Teilen, die am Thermometer haften bleiben, nach einiger Übung leicht beurteilen. Zugleich entwickeln sich, zuerst

[1]) B. 39, 3331.

nur schwach, charakteristische widerlich riechende Dämpfe. Ist dieser Punkt erreicht, so wird der Tiegel sofort mit kaltem Wasser gekühlt, und die Schmelze mit konzentrierter Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, gelöst. Starke Entwickelung von Schwefeldioxyd und eine Harzabscheidung werden beobachtet. Es wird soviel Säure zugesetzt, bis die Lösung schwach sauer reagiert. Darauf wird gekocht und filtriert. Aus dem Filtrate scheiden sich schöne, graugelbe Nadeln ab, die zu den weiteren Operationen verwendet werden können. Die Ausbeute beträgt so 70%. Das 1. 8-Aminonaphtolchlorhydrat ist leicht löslich in reinem, schwer löslich in kochsalzhaltigem Wasser.

1. 8-Acetaminonaphtolacetat und 1. 8-Acetaminonaphtol.





Beide Körper wurden im allgemeinen nach den Vorschriften von Gageur[1]) dargestellt. Doch konnte eine beiderseitige Acetylierung des 1. 8-Aminonaphtolchlorhydrats schon durch die anderthalb bis zweifache der berechneten Menge Essigsäureanhydrid erreicht werden, wenn nur das Kochen im Ölbade 1—2 Stunden fortgesetzt wurde.

Ferner gibt Gageur an: Das 1-Acetamino-8-naphtolacetat lasse sich am besten aus mit Wasser verdünntem Alkohol (2 : 1) unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisieren. Nach folgender Methode erhält man viel leichter und rascher ein reines Produkt.

Das 1. 8-Acetaminonaphtolacetat ist nicht allzu leicht löslich in Äther, die Harze und eventuelles Acetaminonaphtol

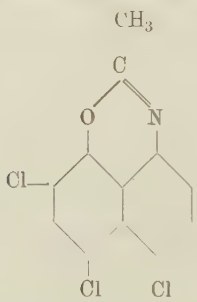
[1]) B. 39, 3331 und 3335.

sind darin sehr leicht löslich. Auf diese Beobachtung gründet sich folgende Vorschrift:

Man extrahiert das rohe 1-Acetamino-8-naphtolacetat mit Äther und sondert die ersten dunkelbraunen Auszüge von den späteren, hellgelben ab. Die ersten enthalten die Harze und etwa vorhandenes Acetaminonaphtol, die folgenden das reine Diacetylderivat. Man dampft den Äther bis auf ein Drittel seines Volumens ab und lässt auskrystallisieren. Es fällt dann sofort das reine Produkt in weissen Nadeln aus; durch langsames Abdunsten des Äthers kann man sehr grosse, schön ausgebildete Krystalle erzielen.

I.

Trichlor-μ-methyl-naphto-perioxazol.



Löst man 10 gr. Acetaminonaphtol in 100 cm³ Aceton und leitet ohne Kühlung trockenes Chlorgas ein, so färbt sich die Lösung zunächst grün und scheidet dann unter Erwärmung einen grünlichen krystallinischen Niederschlag ab. Man setzt das Einleiten von Chlorgas nur so lange fort, bis die Menge des Niederschlages sich nicht mehr vermehrt. (Leitet man länger Chlor ein, so wird die Molekel vollständig zerstört, der Niederschlag löst sich wieder und es fällt schliesslich Chlorammonium aus.) Man filtriert ab und trocknet den stark nach Chloraceton riechenden Niederschlag im Vakuum-

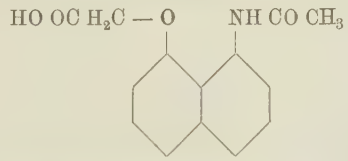
exsikkator. Der getrocknete Körper wird zu wiederholten Malen aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält ganz schwach grünlich gefärbte Nadeln, die über 300° schmelzen. Das Trichlor-μ-methyl-perinaphtoxazol ist gegen Alkali völlig beständig.

Analysen.

I. 0,1865 g Substanz gaben 0,3435 g CO_2 und 0,0379 g H_2O.
II. 0,1776 g „ „ 0,3255 g CO_2 „ 0,0370 g H_2O.
III. 0,2175 g „ „ 10 cm³ N bei 18° und 734 mm Druck.
IV. 0,18585 g „ „ 8 cm³ N „ 17° „ 738 mm „
V. 0,2127 g „ „ 0,3157 g Ag Cl.
VI. 0,1750 g „ „ 0,26180 g Ag Cl.

Berechnet für	Gefunden:					
$C_{12}H_6OCl_3N$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C = 50,27 %.	50,23 %.	49,98 %.				
H = 2,11 %.	2,27 %.	2,32 %.				
Cl = 37,12 %.			36,69 %.	36,98 %.		
N = 4,90 %.					5,09 %.	5,00 %.

1. 8-Acetaminonaphtoxyessigsäure.



10 g 1. 8-Acetaminonaphtol werden in einem Kolben von 1 Liter Inhalt gebracht. Hierzu gibt man 5,2 g Monochloressigsäure in 20 cm³ Wasser gelöst. Man montiert den Kolben so, dass man im Leuchtgasstrom arbeiten kann, weil sich das 1. 8-Acetaminonaphtol in wässrig alkalischer Lösung viel zu rasch oxydiert. Nachdem die Luft durch Leuchtgas verdrängt worden ist, lässt man durch einen Tropftrichter 8 g Kaliumhydroxyd in ca. 200 cm³ Wasser gelöst zufliessen.

Man kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers 9 bis 10 Stunden, verdünnt dann mit ca. 500 cm^3 heissem Wasser und neutralisiert mit Salzsäure, wodurch die Acetaminonaphtoxyessigsäure in krystallinischer Form gefällt wird. Man filtriert, wäscht mit Wasser nach, trocknet und krystallisiert aus Eisessig um. Man erhält lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 245°. Die Ausbeute beträgt 80 %.

Löst man die 1. 8-Acetaminonaphtoxyessigsäure in verdünnter kalter Natronlauge und fällt sie wieder in der Kälte mit Säuren aus, so erhält man eine dicke weisse Gallerte, die erst nach mehrstündigem Stehen langsam in Krystalle übergeht.

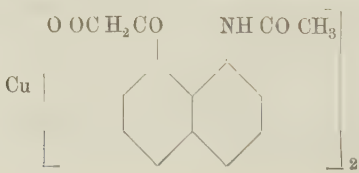
Versuche, die Acetylgruppe zu verseifen, führten zu keinem Resultat. Die Acetaminonaphtoxyessigsäure krystallisiert, selbst wenn man sie mit 50 prozentiger Schwefelsäure kocht, unverändert wieder aus.

Analysen.

I. 0,22155 g Substanz gaben 0,52695 g CO_2 u. 0,10365 g H_2O.
II. 0,2037 g „ „ 0,48250 g CO_2 „ 0,0929 g H_2O.
III. 0,1900 g „ „ 9 cm^3 N bei 17° u. 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_4N$.	Gefunden: I.	II.	III.
C = 64,82 %.	64,86 %.	64,60 %.	
H = 5,06 %.	5,23 %.	5,10 %.	
N = 5,41 %.			5,25 %.

Kupfersalz der 1. 8-Acetaminonaphtoxyessigsäure.



Man suspendiert 1. 8-Acetaminonaphtoxyessigsäure in Wasser und setzt vorsichtig soviel Ammoniak zu, bis eben alles gelöst ist, und die Lösung neutral reagiert. Gibt man hierzu eine Lösung von Kupfersulfat (doppelt normal) so wird das Kupfersalz der 1. 8-Acetaminonaphtoxyessigsäure in feinen Nadeln blassblauer Farbe gefällt und zwar ohne Krystallwasser.

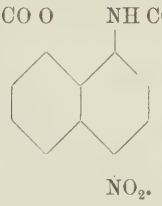
Analysen.

I. 0,2155 g Substanz gaben 0,0290 g CuO.
II. 0,12575 g „ „ 0,0168 g CuO.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{28} H_{24} O_8 N_2 Cu$.	I.	II.
Cu = 10,97 %.	10,72 %.	10,73 %.

II.

1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetat.



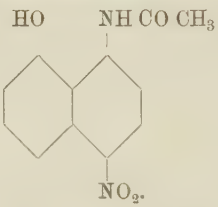
1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetat wurde nach Gageur[1]) durch Eintragen von 10 g Acetaminonaphtolacetat in 200 cm³ eiskalter Salpetersäure (spezifisches Gew. 1,38) erhalten.

Eine Ausbeute an 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetat gibt Gageur nicht an. Bei wiederholten Nitrierungen nach seiner Vorschrift erhielt ich nie mehr als 60 Prozent der theoretisch zu erwartenden Menge. Es blieb immer ein dunkelbrauner Körper zurück, der nicht näher untersucht wurde,

[1]) B. 39, 3335.

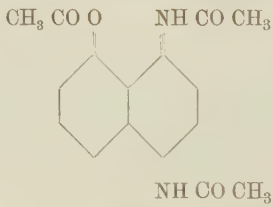
wahrscheinlich jedoch ein Gemisch von verschiedenen höher nitrierten Acetaminonaphtolen war, indem die in starkem Überschuss vorhandene Salpetersäure verseifend auf die am Hydroxyl gebundene Acetylgruppe einwirkte, wie dies ja tatsächlich bei der Nitrierung von α-Naphtolacetat der Fall ist.

1-Acetamino-4-nitro-8-naphtol.



Das 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtol zeigt die von Gageur[1]) angegebenen Eigenschaften, doch muss sich Gageur bei der Bestimmung des Schmelzpunktes geirrt haben, den er bei 192° liegend angibt. Der Körper färbt sich wohl dunkler bei dieser Temperatur, doch kommt er erst bei 240° zum Schmelzen.

1. 4-Diacetamino-8-naphtolacetat.



3 g (1 Mol.) 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetat werden mit einem grossen Überschuss der berechneten Menge Zinnsalz ($2\,SnCl_2 + 2\,aq$) und konzentrierter Salzsäure (im Verhältnis 4 : 10) reduziert. Ein Erwärmen auf dem Wasserbade ist nicht nötig, da das 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtol-

[1]) B. 39, 3335.

acetat schon in der Kälte glatt reduziert wird. War der Überschuss an Zinnsalz und Salzsäure nicht gross genug, so wird die Lösung dunkelrotbraun und verharzt. Eine Entfärbung der Reduktionslösung durch Erwärmen ist dann nicht mehr zu erzielen. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird abfiltriert, getrocknet und mit der gleichen Gewichtsmenge entwässerten Natriumacetats und der anderthalbfachen der berechneten Menge Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach dem Erkalten wird mit nicht allzu viel Wasser versetzt, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert, getrocknet und mit Alkohol aufgenommen. Durch wechselweises Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig erhält man den Körper rein in mikroskopisch kleinen, weissen Nädelchen, vom Schmelzpunkt 246°. Der Körper ist unlöslich in kaltem Alkali, also ein Triacetylderivat.

Die freie Aminobase darzustellen gelang nicht, da ihre Salze sich an der Luft fast augenblicklich dunkelbraun bis schwarz färbten.

Das Gageur'sche[1]) 1. 5-Diacetamino-8-naphtolacetat, welches zum Vergleich dargestellt wurde, schmolz wie angegeben bei 258°. Der Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden Isomeren lag bei 228°.

Analysen vom 1. 4-Diacetamino-8-naphtolacetat.

I. 0,17605 g Substanz gaben 0,4163 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.
II. 0,1900 g „ „ 0,4440 g CO_2 „ 0,0965 g H_2O.
III. 0,1866 g „ „ 14,6 cm³ N bei 15° u. 740 mm Druck.
IV. 0,1872 g „ „ 14,8 cm³ N „ 14° „ 744 mm „

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{16}H_{16}O_4N_2$	I.	II.	III.	IV.
C = 64,00 %	64,49 %	63,73 %		
H = 5,38 %	5,21 %	5,69 %		
N = 9,36 %			8,98 %	9,11 %

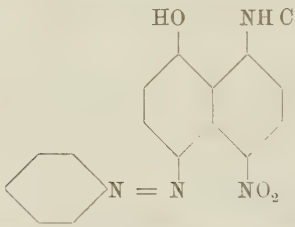
[1]) R. Gageur, Dissertation, Basel 1904; S. 31.

Richtigstellung der Angaben von Friedländer über das Acetylderivat aus 1-Nitro-5-nitroso-8-naphtol.

Zur Darstellung des Acetylderivats verfährt man nach Friedländer wie folgt: Man geht vom α-Nitronaphtalin aus; nitriert mit Salpeterschwefelsäure, trennt die beiden entstandenen Isomeren durch die sehr verschiedene Löslichkeit in Schwefelsäure und Pyridin, erhitzt das 1. 5-Dinitronaphtalin mit rauchender Schwefelsäure bei 40 — 50° und reduziert dann das erhaltene Nitronitrosonaphtol mit Zinnchlorür und Salzsäure und acetyliert.

Nach dieser Methode erhält man jedoch nur das 1. 5-Diacetamino-8-naphtol, das einen Schmelzpunkt von 247° zeigt. Das Produkt ist in kalten Laugen löslich.

1-Acetamino-4-nitro-5-benzolazo-8-naphtol.



3,46 g (1 Mol.) 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtol werden in ca. 100 cm³ Alkohol gelöst, mit 1,5 g Natriumhydroxyd, das man zuvor in wenig Wasser gelöst hat, versetzt und mit Eis gekühlt. Rührt man hierzu eine Diazolösung aus 0,9 g Anilin, in 2,4 g (= 2 cm³ = 2 Mol.) konzentrierter Salzsäure und etwas Wasser gelöst und mit 0,7 g (1 Mol.) Natriumnitrit diazotiert, so scheidet sich ein roter Azokörper aus. Derselbe wird abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält dunkelrote Körnchen, die sich von 220° an zersetzen. Da der Azokörper in Alkali löslich ist, muss die Kuppelung in para-Stellung zur Hydroxylgruppe eingetreten sein.

Analysen.

I. 0,2238 g Substanz gaben 0,50325 g CO_2 und 0,0870 g H_2O.
II. 0,2034 g „ „ 0,45800 g CO_2 „ 0,0745 g H_2O.
III. 0,2308 g „ „ 32 cm³ N bei 15° u. 741 mm Druck.
IV. 0,24215 g „ „ 34,5 cm³ N „ 17° „ 731 mm „

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{18}H_{14}O_4N_4$.	I.	II.	III.	IV.
C = 61,66 %.	61,32 %.	61,41 %.		
H = 4,03 %.	4,33 %.	4,08 %.		
N = 16,03 %.			15,76 %.	15,82 %.

1. 8-Tolylsulfaminonaphtol.

Man verreibt in einer Reibschale

13 g 1. 8-Aminonaphtolsulfat,
14 g para-Toluolsulfochlorid,
14 g entwässertes Natriumacetat,

bringt das Gemisch in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben, fügt 30 cm³ Eisessig hinzu und erwärmt hierauf unter öfterem Umschütteln 2—3 Stunden auf dem Wasserbade. Dann versetzt man mit viel Wasser, dem man ein wenig Alkali zusetzen kann, um das überschüssige Toluolsulfochlorid rascher zu zersetzen, filtriert ab und krystallisiert aus verdünntem Alkohol (2 H_2O : 1 C_2H_5OH) um. Man erhält breite, stark lichtbrechende weisse Schuppen vom Schmelzpunkt 189°. Ausbeute ca 80 % Das Toluolsulfaminonaphtol löst sich nur in sehr verdünnten Laugen. Konzentriert man die Lösung vorsichtig, so fällt ein weisses krystallinisches Kalium- oder Natriumsalz aus, das jedoch nicht isoliert wurde.

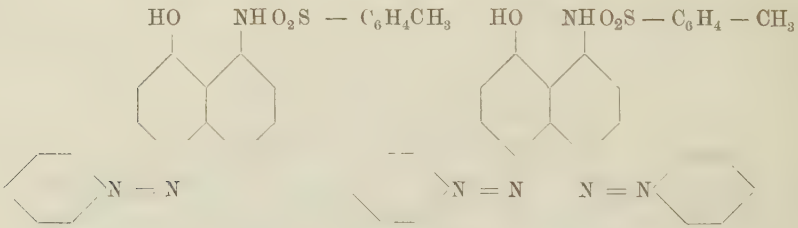
Analysen.

I. 0,1822 g Substanz gaben 0,4338 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.
II. 0,1935 g „ „ 0,4611 g CO_2 „ 0,0857 g H_2O.
III. 0,17405 g „ „ 7,2 cm³ N bei 26° u. 741 mm Druck.
IV. 0,17495 g „ „ 7,4 cm³ N „ 25° „ 741 mm „
V. 0,6924 g „ „ 0,1450 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{17}H_{15}O_3SN$	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 65,12 %	64,93 %	64,89 %			
H = 4,83 %	5,01 %	4,95 %			
S = 10,23 %			10,34 %		
N = 4,48 %				4,43 %	4,56 %

III.

1-Tolylsulfamino-5-benzolazo-8-naphtol und 1-Tolylsulfamino-dis-4. 5-benzolazo-8-naphtol.



3,1 g (1 Mol.) Tolylsulfaminonaphtol werden in 50 cm³ Alkohol gelöst und mit Eis gekühlt. Rührt man hierzu eine Diazolösung aus 0,93 g (1 Mol.) Anilin in 2,4 g (= 2 cm³ = 2 Mol) konzentrierter Salzsäure und etwas Wasser gelöst und mit 0,7 g (1 Mol.) Natriumnitrit diazotiert und stumpft die überschüssige Mineralsäure durch einen Überschuss der berechneten Menge Natriumacetat ab, so fällt eine reichliche Menge eines roten Produktes. Dasselbe wird abgesaugt, getrocknet, mit Äther gelöst, um es von unorganischen Verunreinigungen zu befreien, der Äther abdestilliert und der

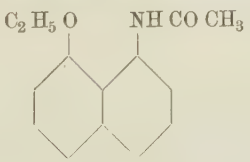
Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Durch öfteres Fällen aus Alkohol mit Wasser wurde das Produkt gereinigt, da es aus keinem Lösungsmittel krystallisieren wollte. Die Analysen lassen den Schluss zu, dass der Körper ein Gemisch von viel 1-Tolylsulfamino-5-benzolazo-8-naphtol und wenig 1-Tolylsulfamino-dis-4. 5-benzolazo-8-naphtol ist. Vergleicht man die Farbe der alkoholischen Lösungen von 1-Acetamino-5-benzolazo-8-naphtol und dieses Gemisches, so zeigt die letztere eine deutlich violettere Nuance.

Analysen.

I. 0,1588 g Substanz gaben 16 cm³ N bei 22° und 746 mm Druck.
II. 0,1275 g „ „ 12,9 cm³ N „ 24° „ 747 mm „
III. 0,2124 g „ „ 0,1093 g $BaSO_4$.
IV. 0,2240 g „ „ 0,1158 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:				Berechnet für
$C_{23}H_{19}O_3N_3S$.	I.	II.	III.	IV.	$C_{29}H_{23}O_3N_5S$.
N = 10,10 %	11,14 %	11,10 %			N = 13,27 %
S = 7,68 %			7,06 %	7,09 %	S = 6,14 %

1. 8-Acetaminonaphtoläthyläther.



Man bringt in einen Kolben 14 cm³ 10 prozentige Kalilauge, vertreibt die Luft durch Leuchtgas und lässt hierauf durch einen Tropftrichter 5 g Acetaminonaphtol in wenig Alkohol gelöst zufliessen. Dann setzt man noch 3,9 g Jodäthyl hinzu, und erhitzt solange auf dem Wasserbade, am Rückflusskühler, bis keine Ausscheidung von Äther mehr erfolgt. Hierauf wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade zur Trockene,

wäscht den Rückstand mit Wasser und etwas verdünnter Kalilauge und krystallisiert aus verdünntem Alkohol (2 Alkohol : 1 Wasser) um. Man erhält breite, weisse lichtbrechende Blättchen vom Schmelzpunkt 154°.

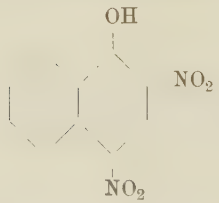
Analysen.

I. 0,1870 g Substanz gaben 0,5029 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.
II. 0,1991 g „ „ 11,8 cm³ N bei 26° u. 738 mm Druck.
III. 0,2117 g „ „ 12,2 cm³ N „ 25° „ 741 mm „

Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$	Gefunden: I.	II.	III.
C = 73,31 %	73,34 %		
H = 6,61 %	6,85 %		
N = 6,11 %		6,31 %	6,18 %

IV.

2. 4-Dinitronaphtol.

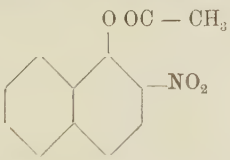


Lässt man zu 200 cm³ konzentrierter Salpetersäure (1,38), die mit Eis gut gekühlt ist, langsam 10 g α-Naphtolacetat, gelöst in möglichst wenig kaltem Eisessig, unter kräftigem Umschütteln zufliessen, so erhält man eine gelbe Lösung, die nach ca. ½ Stunde zu einem Krystallbrei erstarrt. Man giesst hierauf auf Eis, wobei sich das Nitroprodukt sofort als hellgelber Niederschlag abscheidet. Man filtriert ab, trocknet und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält schöne hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. Ausbeute ca. 60 %.

Es war zunächst die Frage zu entscheiden, ob bei der Nitrierung durch die im Überschuss vorhandene Salpetersäure die Acetylgruppe abgespalten würde. In der Tat löst sich das Produkt leicht in Alkali mit dunkelgelber Farbe und wird durch Salzsäure wieder unter Aufhellung der Lösung gefällt. Wolle färbt es intensiv gelb an. Die Acetylgruppe ist also bei der Nitrierung abgespalten worden. Alle Eigenschaften des Produktes beweisen seine Identität mit dem von Martius[1]) dargestellten 2. 4-Dinitronaphtol.

Aus den Mutterlaugen scheidet sich ein dunkles Öl ab, ein Gemisch verschiedener Verbindungen mit unangegriffenem α-Naphtolacetat.

2-Nitro-α-naphtolacetat.

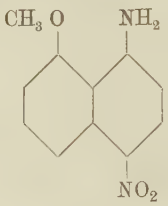


Ortho-Nitronaphtolacetat ist in den alkoholischen Mutterlaugen des 2. 4-Dinitronaphtols enthalten. Man kann es durch fraktioniertes Krystallisieren erhalten oder bedeutend leichter, wenn man das Gemisch von Dinitronaphtol und Nitronaphtolacetat mit Natriumcarbonatlösung behandelt: das Natriumsalz des 2. 4-Dinitro-α-naphtols ist verhältnismässig schwer löslich in kalter Natriumcarbonatlösung und das Nitronaphtolacetat fällt als in Wasser unlöslich ebenfalls aus; man filtriert ab, trocknet und extrahiert in Soxhlet'schen Apparat mit Äther oder Alkohol das ortho-Nitro-α-naphtolacetat. Feine hellgelbe Nadeln aus Petroläther oder Alkohol vom Schmelzpunkt 118° entspricht vollkommen den Angaben von Michel und Grandmougin[2]). Ausbeute 5%.

[1]) Z. 1868, 80.
[2]) B. 25, 973.

V.

1-Amino-4-nitro-8-naphtolmethyläther.



Zu den Methylierungen wurde stets Dimethylsulfat nach den Angaben von Ullmann[1]) und Wenner verwendet. Doch empfiehlt es sich bei den empfindlichen und leicht oxydablen Substanzen, bei nicht zu hoher Temperatur und in möglichster Verdünnung zu arbeiten.

6 g 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtol werden jeweils in einer Flasche mit eingeriebenem Stopfen in 30 cm³ 10 prozentiger Natronlauge gelöst und die Lauge mit ca. 150 cm³ Wasser verdünnt. Darauf wird die Lösung mit 6,3 g Dimethylsulfat (d. h. dem Doppelten der berechneten Menge) portionsweise unter kräftigem Schütteln versetzt. Um die Reaktion zu Ende zu führen, kann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden. Man achtet darauf, dass während der Methylierung die Flüssigkeit immer alkalisch reagiert. Hierauf wird vom ausgeschiedenen Methyläther abfiltriert, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält grosse gefiederte, lanzettförmige rötlichbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 193°. In Wasser und verdünnten Säuren ist der Körper ziemlich leicht löslich, da bei der Methylierung auch gleichzeitig die Acetaminogruppe verseift wurde. In konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert der Körper mit blaugrüner Farbe. Da die Methylierung nicht quantitativ verläuft, so kann man das unangegriffene 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtol durch Fällen mit verdünnter Salzsäure zurückgewinnen.

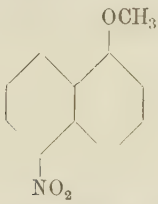
[1]) B. 33, 2476.

Analysen.

I. 0,2205 g Substanz gaben 0,4875 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.
II. 0,1991 g „ „ 23 cm³ N bei 20° u. 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_3$	Gefunden: I.	II.
C = 60,55 %	60,29 %	
H = 4,58 %	4,69 %	
N = 12,84 %		12,82 %

1. 5-Nitronaphtolmethyläther.



Der Kostbarkeit des Materials entsprechend, wurde hier nur in kleinen Portionen gearbeitet.

Je 0,44 g 1-Amino-4-nitro-8-naphtolmethyläther werden in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Hierzu gibt man 0,6 cm³ konzentrierte Schwefelsäure und setzt langsam portionsweise 0,16 cm³ Äthylnitrit zu. Den Verlauf der Diazotierung kontrolliert man mit Kongo- und Jodkaliumstärkepapier. Sollte die Lösung gegen Ende nicht mehr genügend sauer reagieren, so kann man nochmals 0,6 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zusetzen. Die Diazotierung nimmt einige Stunden in Anspruch. Erst wenn innerhalb 15 Minuten die salpetrige Säure noch nicht verschwunden ist, kann man die Diazotierung als beendigt ansehen.

Hierauf wird im Wasserbade die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Die Stickstoff- und Aldehydentwickelung tritt erst ein, wenn der Alkohol schon nahe bis zum Siedepunkt er-

hitzt ist. Man setzt das Kochen solange fort, bis mit alkalischer β-Naphtollösung keine Farbstoffbildung mehr eintritt. Dann dampft man den Alkohol auf dem Wasserbade ab; und es hinterbleibt eine dunkle Schmiere; man lässt abkühlen und versetzt mit ca. 100 cm^3 Wasser, das man eben alkalisch macht. Dann lässt man solange stehen, bis die Masse körnigfest geworden ist, was ca. 24 Stunden in Anspruch nimmt. Hierauf wird abfiltriert, getrocknet und der 1. 5-Nitronaphtolmethyläther mit Petroläther extrahiert. Durch wechselweises Umkrystallisieren aus Petroläther und mit Wasser verdünntem Methylalkohol erhält man den Körper rein in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97°.

Ein Gemisch aus dem 1. 5-Nitronaphtolmethyläther und dem aus naphtionsauren Natrium erhaltenen zeigte keinen tieferen Schmelzpunkt.

Analysen.

I. 0,1303 g Substanz gaben 0,3108 g CO_2 und 0,05345 g H_2O.
II. 0,1013 g „ „ 6,5 cm^3 N bei 19° u. 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$.	Gefunden: I.	II.
C = 65,04 %.	65,05 %.	
H = 4,43 %.	4,59 %.	
N = 6,91 %.		7,12 %.

Darstellung des 1. 5-Nitronaphtylamins über 1. 5-Dinitronaphtalin.

Zur Darstellung des 1. 5-Dinitronaphtalins wurden die beiden von Friedländer[1]) angegebenen Methoden miteinander kombiniert. Es wurde folgendermassen verfahren:

Man löst 100 g α-Nitronaphtalin in 600 g konzentrierter Schwefelsäure und nitriert zunächst in der Kälte mit 52 g Salpetersäure und 260 g konzentrierter Schwefelsäure, dann wird auf 80 — 90° erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten auf 20° scheidet sich fast alles 1. 5-Dinitronaphtalin in schönen Nadeln aus, die sich über Asbest leicht absaugen lassen und nur noch geringe Mengen von 1. 8-Dinitronaphtalin enthalten. Man wäscht nun aus, trocknet und krystallisiert aus Pyridin um. Auf diese Weise erhält man leicht reines 1. 5-Dinitronaphtalin.

Aus dem 1. 5-Dinitronaphtalin wurde auf dem Wege der partiellen Reduktion nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg[2]) das 1. 5-Amidonitronaphtalin dargestellt, doch sind die Ausbeuten so schlecht, dass schliesslich von dieser Darstellungsweise abgesehen wurde.

Darstellung des 1. 5-Nitronaphtylamins über die Naphtionsäure.

Man verfährt nach R. Nietzki[3]) und Zübelen:

Erhitzt man naphtionsaures Natrium mit Essigsäureanhydrid, so wird es leicht und glatt acetyliert. Als Merkmal der vollständigen Acetylierung gilt, dass beim Ansäuren der wässrigen Lösung eines Teiles des Acetylierungsgemisches nichts ausfallen soll. Das getrocknete Acetylierungsprodukt wird direkt mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure (auf das Naphtionat bezogen) möglichst fein angerieben. Die Masse wird stark abgekühlt und die berechnete Menge Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volumen konzentrierter

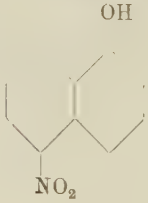
[1]) B. 32, 3531.
[2]) A. 169, 87.
[3]) B. 22, 451.

Schwefelsäure gemischt ist, allmählich eingetragen. Die Temperatur soll dabei 0° nie übersteigen. Man giesst auf Eis und es scheiden sich nach einiger Zeit gelblich gefärbte Nadeln ab, die abgesaugt werden. Wenn man die so gebildete Nitroacetaminonaphtalinsulfosäure mit verdünnter Mineralsäure bei höherer Temperatur behandelt, tritt Verseifung ein. Es wird nicht nur die Acetyl-, sondern auch die Sulfogruppe abgespalten und es resultiert das Salz des 1. 5-Nitronaphtylamins. Bei dieser Darstellungsweise erhält man ausser dem gewünschten Körper noch allerlei schmierige und färbende Verunreinigungen.

Bei der Ausführung der einzelnen Reaktionen habe ich im Einzelnen folgendes Verfahren eingeschlagen:

100 g reines, bei 100° getrocknetes naphtionsaures Natrium werden mit dem doppelten der berechneten Menge Essigsäureanhydrid bei 135° ein bis zwei Stunden erhitzt: Steigert man die Temperatur noch mehr, so tritt teilweise Verkohlung ein. Das Ende der Acetylierung kann man schon rein äusserlich daran erkennen, dass die Masse einen perlmutterartigen Glanz annimmt. Die Verseifung wurde so ausgeführt, dass man in ca. 8—10%ige siedende Schwefelsäure nach und nach die bei der Nitrierung erhaltenen Nadeln, die man vorher erst zweckmässig mit etwas Wasser anreibt, portionsweise einträgt. Nimmt man so verdünnte Schwefelsäure, so ist die Verharzung auf ein Minimum zurückgedrängt. Hierauf wird heiss filtriert und bei noch mässiger Wärme die freie Base mit Ammoniak gefällt. Sie zeigt sofort den Schmelzpunkt 118°.

1. 5-Nitronaphtol.



1,88 g 1. 5-Nitronaphtylamin werden in 9,8 g konzentrierter Schwefelsäure, die mit 40 cm³ Wasser verdünnt sind, gelöst und mit einem kräftigen Wasserstrahl rasch gekühlt, sodass sich das Sulfat in möglichst fein verteilter Form ausscheidet. Hierauf werden noch 120 cm³ doppeltnormaler Schwefelsäure zugesetzt, mit Eis gekühlt und mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in wenig Wasser, unter kräftigem Umrühren langsam diazotiert. Die Diazotierung kann trotz 6—8stündigem Rühren nicht ganz zu Ende geführt werden; es bleiben von der angewandten Base immer ca. 0,3 g unangegriffen. Man filtriert und verkocht am besten in einem Stehkolben zum Naphtol. Die Stickstoffentwickelung setzt hier auch erst bei ca. 70° ein, wobei sich die Lösung trübt. Man kocht ca. 10 Minuten unter öfterem Umschütteln und führt die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende, was ungefähr eine Stunde in Anspruch nimmt. Dann lässt man langsam erkalten, wobei sich das 1. 5-Nitronaphtol neben harzigen Verunreinigungen in langen, gelben Nadeln ausscheidet. Man filtriert ab und kocht das rohe 1. 5-Nitronaphtol mit 5prozentiger Natronlauge aus. In der Kälte wird dann das Naphtol mit Salzsäure gefällt. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man kleine, rote Nadeln vom Schmelzpunkt 171°.

1. 5-Nitronaphtolmethyläther.

0,94 g 1. 5-Nitronaphtol werden jeweils in einem Erlenmeyerkölbchen in 5 cm³ 10prozentiger Natronlauge gelöst und die Lauge mit ca. 20 cm³ Wasser verdünnt. Darauf

wird die Lösung mit 1,26 g (d. h. der doppelten der berechneten Menge) Dimethylsulfat versetzt. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wird bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Methyläther abfiltriert, getrocknet und das Produkt mit Petroläther aufgenommen. Durch wiederholtes Krystallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man den Körper rein in langen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 97°.

Analysen.

I. 0,1609 g Substanz gaben 0,38410 g CO_2 u. 0,0647 g H_2O.
II. 0,1650 g „ „ 0,39435 g CO_2 „ 0,06845 g H_2O.
III. 0,1545 g „ „ 10 cm^3 N bei 21° u. 740 mm Druck.
IV. 0,2574 g „ „ 16 cm^3 N bei 20° u. 740 mm „

Berechnet für $C_{11}H_9O_3N$.		Gefunden:		
	I.	II.	III.	IV.
C = 65,04 %	65,10 %	65,18 %		
H = 4,43 %	4,49 %	4,64 %		
N = 6,91 %			7,13 %	6,96 %

1. 4-Nitronaphtolmethyläther.

Der 1. 4-Nitronaphtolmethyläther wurde nach folgenden 4 Methoden dargestellt.

1. Durch Methylieren von 1. 4-Nitronaphtol mittels Dimethylsulfat.

Bei dieser Darstellungsweise wurde genau so verfahren, wie unter Darstellung des 1. 5-Nitronaphtolmethyläthers angegeben ist.

2. Durch Nitrieren von α-Naphtolmethyläther mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte.

α-Naphtolmethyläther wird in der dreifachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst, und unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 20° mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Salpetersäure von spez. Gewicht 1·43 langsam nitriert. Nach ca. $^1/_2$ Stunde scheidet sich das Nitroprodukt zum grössten Teile aus. Doch ist es ratsam 24 Std. stehen zu lassen, um den α-Naphtolmethyläther möglichst vollständig zu nitrieren. Die Nitrierung verläuft nicht nur nach einer Richtung. Man erhält neben unverändertem α-Naphtolmethyläther, den 1. 4-Nitronaphtolmethyläther und höher nitrierte Produkte.

Man reinigt am besten folgendermassen:

Das abfiltrierte Produkt wird zunächst auf Tontellern vom Wasser möglichst befreit, hierauf wird mit wenig Äther der α-Naphtolmethyläther weggenommen. Die zurückbleibende feste Krystallmasse wird aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei ein schwer löslicher Rückstand verbleibt, der aus höher nitrierten Produkten besteht.

3. Nach der von Rob. Henriques[1]) angegebenen Methode verfährt man wie folgt:

Zu anderthalb Teilen einer auf etwa 60° erwärmten Salpetersäure von 28 Bé lässt man allmählich am Rückflusskühler 1 Teil α-Naphtolmethyläther zufliessen und zwar derart, dass die sofort beginnende Reaktion nie zum Aufhören kommt. Nach Beendigung wird noch einige Stunden weiter erwärmt, dann in Wasser gegossen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 90 %. Dieser Methode ist zur Darstellung des 1. 4-Nitronaphtolmethyläthers weitaus der Vorzug zu geben.

4. Nach der Methode, die de Krijanowski eigentlich

[1]) B. 25, 3060.

zur Darstellung des 1. 2-Nitronaphtolmethyläthers angibt, verfährt man wie folgt:

15,8 g α-Naphtolmethyläther werden mit Eis gekühlt und mit der berechneten Menge Acetylsalpetersäure langsam nitriert. Es bilden sich 2 Schichten, die untere enthält das Nitroprodukt, die obere Eisessig. Man giesst auf Eis, neutralisiert mit Soda und giesst das überstehende Wasser ab. Hierauf bringt man die halbfeste Substanz auf Tonteller und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol um.

Nach all den genannten Methoden erhält man ein und denselben Körper, der aus verdünntem Methylalkohol in langen, gelben Nadeln krystallisiert und den Schmelzpunkt 83° zeigt.

Versuche zur Darstellung des 1. 2-Nitronaphtolmethyläther.

Es mögen hier kurz die Methoden angegeben werden, die zur Darstellung des 1. 2-Nitronaphtolmethyläthers dienen sollten, aber alle ohne Erfolg waren.

1. Nitrieren von α-Naphtolmethyläther mit Acetylsalpetersäure.

2. Dreistündiges Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von 1. 2-Nitronaphtol, alkoholischer Kalilauge und Jodmethyl.

3. Methylierung von 1. 2-Nitronaphtol mit Dimethylsulfat und a) Natronlauge; b) in Benzollösung ohne Natronlauge.

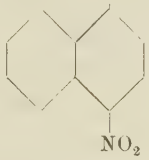
4. Methylierung von 1. 2-Nitronaphtolnatrium und Dimethylsulfat im Rohr.

5. Methylierung von 1. 2-Nitronaphtolnatrium mit Jodmethyl im Rohr bei 80°, 100°, 120° und 150°.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Fortführung und Ergänzung der im hiesigen Laboratorium von R. Gageur begonnenen wissenschaftlichen Untersuchung des Peri-Aminonaphtols.

2. Das durch Nitrierung von 1-Acetamino-8-naphtolacetat erhaltene Mononitroderivat besitzt die Konstitution eines 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetats.



Die Beweise für diese Formel folgen unter 3, 6, 7, 8, 9 und 11.

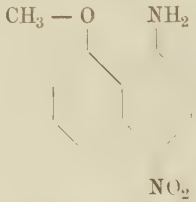
3. Die Reduktion und Acetylierung des 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtolacetats liefert ein neues 1. 4-Diacetamino-8-naphtolacetat vom Schmelzpunkt 246°. Verschieden von dem von Gageur beschriebenen 1. 5-Diacetamino-8-naphtolacetat (aus dem 5-Benzoazo-1-Acetamino-8-naphtol) vom Schmelzpunkt 258°.

4. Das angebliche 1. 5-Diacetamino-8-naphtolacetat von Friedländer und v. Scherzer vom Schmelzpunkt 245° ist tatsächlich identisch mit dem Gageur'schen 1. 5-Diacetamino-8-naphtol vom Schmelzpunkt 247°.

5. Das von E. Schiess beschriebene Isomere vom Schmelzpunkt 234° muss dann das 1. 7-Diacetamino-8-naph-

tolacetat sein, wodurch die Konstitution des Schiess'schen Nitrosokörpers entgültig bewiesen ist.

6. Das 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtol gibt beim Methylieren in alkoholischer Lösung unter gleichzeitiger Verseifung der Acetylgruppe den 1-Amino-4-nitro-8-naphtolmethyläther.



7. Aus dem 1-Amino-4-nitro-8-naphtolmethyläther gelangt man durch Entamidieren zum 1.5-Nitronaphtolmethyläther vom Schmelzpunkt 97°.

8. Genau derselbe 1.5-Nitronaphtolmethyläther vom Schmelzpunkt 97° wird erhalten, wenn man das 1.5-Nitronaphtol (dargestellt aus Naphtionsäure über das 1.5-Nitronaphtylamin) in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat methyliert.

9. Der 1.4-Nitronaphtolmethyläther, dargestellt durch Nitrieren von α-Naphtolmethyläther oder durch Methylieren von 1.4-Nitronaphtol schmilzt bei 83° und ist von dem nach 7 dargestellten Körper vollkommen verschieden.

10. Die Angaben von de Krijanowski über die Darstellung von 1.2-Nitronaphtolmethyläther haben sich als unrichtig erwiesen: der Ortho-Äther ist immer noch unbekannt, da bei der Nitrierung von α-Naphtolmethyläther nur das 1.4-Derivat entsteht, während die Methylierung des 1.2-Nitronaphtols an der Schwerlöslichkeit seiner Alkalisalze scheitert.

11. Die Nitrierung von α-Naphtolacetat unter denselben Bedingungen, wie sie bei der Nitrierung des 1-Acetamino-8-naphtolacetats angewandt wurde, liefert als Hauptprodukt

unter Abspaltung des Acetyls das 2. 4-Dinitro-1-naphtol und daneben das 2-Nitronaphtolacetat.

12. Durch Kombination von 1-Acetamino-4-nitro-8-naphtol mit diazotiertem Anilin entsteht ein alkalilöslicher Azokörper, das 1-Acetamino-4-nitro-5-benzolazo-8-naphtol.

13. 1. 8-Aminonaphtolsulfat gibt mit para-Toluolsulfochlorid das 1-p-Tolylsulfamido-8-naphtol.

14. Durch Kombination von 1-p-Tolylsulfamido-8-naphtol mit diazotiertem Anilin in essigsaurer Lösung entsteht ein Gemisch von Azokörpern, indem die Benzolazogruppe sowohl auf der Naphtolseite als auf der Tolylsulfamidohälfte des Naphtalinkerns eingreift.

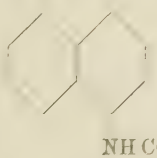
15. 1-Acetamino-8-naphtol liefert mit Jodäthyl in alkalischer Lösung den 1-Acetamino-8-naphtoläthyläther.

16. 1-Acetamino-8-naphtol gibt mit Monochloressigsäure in alkalischer Lösung die 1-Acetamino-8-naphtoxyessigsäure, die zur Ringschliessung in der Peristellung nicht befähigt ist.

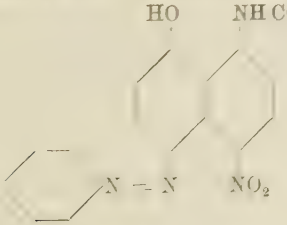
17. 1-Acetamino-8-naphtol, in Acetonlösung mit Chlorgas behandelt, liefert das Trichlor-α-methylperinaphtoxazol.

In der vorliegenden Arbeit sind folgende neue Substanzen beschrieben:

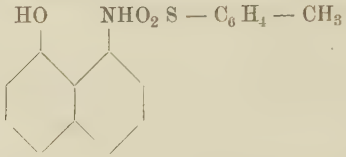
1. 1. 4-Diacetamino-8-naphtolacetat. Schmelzpunkt 246°.



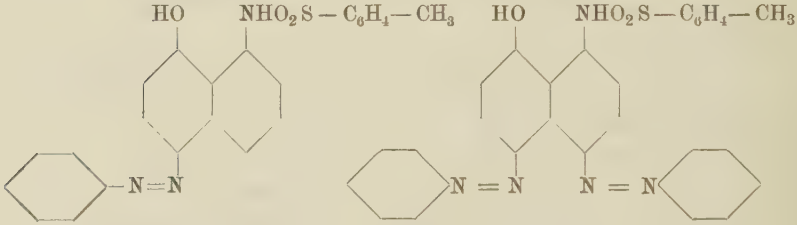
2. 1-Acetamino-4-nitro-5-benzolazo-8-naphtol. Sm. 244°.



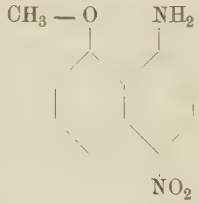
3. 1. 8-Tolylsulfamidonaphtol. Schmelzpunkt 189 °.



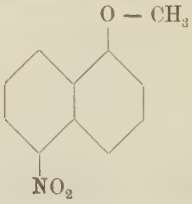
4. 1-Toluolsulfamino-5-benzolazo-8-naphtol und 1-Toluolsulfamino-dis-4. 5-benzolazo-8-naphtol.



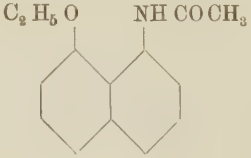
5. 1-Amino-4-nitro-8-naphtolmethyläther. Schmelzp. 193 °.



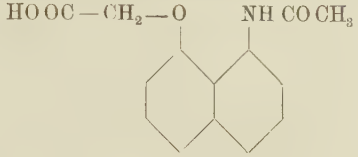
6. 1. 5-Nitronaphtolmethyläther. Schmelzpunkt 97 °.



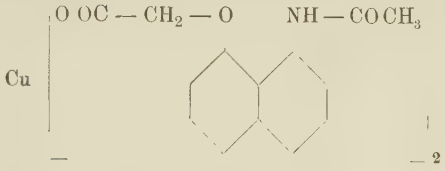
7. 1. 8-Acetaminonaphtoläthyläther. Schmelzpunkt 154 °.



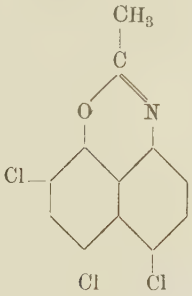
8. 1. 8-Acetaminonaphtoxyessigsäure. Schmelzpunkt 245°.



9. Kupfersalz der 1. 8-Acetaminonaphtoxyessigsäure.



10. Trichlor-μ-methylperinaphtoxazol.



Ich, Ernst Rudolf Theodor Kühnel, wurde geboren am 30. Mai 1885 in Mitteloderwitz (Sachsen), als Sohn des am 21. Juni 1903 verstorbenen Fabrikbesitzers Adolf Kühnel und dessen Ehefrau Ernestine geb. Geissler. Ich besuchte zunächst die Volksschule meines Heimatsortes und trat Ostern 1896 in das Kgl. Realgymnasium zu Zittau ein; das ich Ostern 1903 verliess, nachdem ich das Reifezeugnis der mit dem Kgl. Realgymnasium verbundenen höheren Handelsschule erworben hatte.

Hierauf besuchte ich von Ostern 1903 bis Juli 1906 die Chemie-Schule zu Mülhausen i. Elsass, der ich zunächst während des ersten Sommersemesters als ausserordentlicher Studierender und erst von Oktober 1903 [illegible] bestandenem Aufnahmeexamen als ordentlicher Studierender angehörte.

Nachdem ich mir im Juli 1906 das Diplom der Chemieschule zu Mülhausen i. Elsass erworben hatte, bezog ich Oktober 1906 die Universität Basel, an der ich bis Sommersemester 1909 immatrikuliert war.

Im September 1907 bestand ich vor der hohen Eidgenössischen Maturitäts-Kommission das Maturitäts-Examen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium I der Universität Basel ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. **R. Nietzki** danke ich bestens für das Interesse, mit der er meine Arbeit verfolgte, besonders aber möchte ich Herrn Prof. Dr. **F. Fichter**, auf dessen Anregung die Arbeit entstand, für seine Bemühungen und seine Ratschläge meinen herzlichen und bleibenden Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren:

In Mülhausen i. E.: E. Nölting, E. Wild, Wolf J. Müller, R. Walther-Meunier, Dietz, Remy.

In Basel: R. Nietzki, F. Fichter, H. Rupe, C. Schmidt, H. Preiswerk, A. Hagenbach, Wolf J. Müller.